

SÉRIE A, N° 607

N° D'ORDRE :  
1340.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. A. BINET DU JASSONNEIX.

- 1<sup>re</sup> THÈSE. — RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS DU BORE AVEC  
QUELQUES MÉTAUX.  
2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *4 juin* mai 1909, devant la Commission d'Examen.

MM. BOUTY, *Président.*  
JOANNIS, *Examineurs.*  
LE CHATELIER, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,  
Quai des Grands-Augustins, 55.

1909





1/10/11

E A, N° 607

D'ORDRE :

1340.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

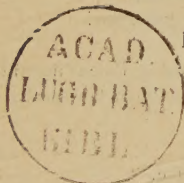
PAR

M. A. BINET DU JASSONNEIX.

1<sup>re</sup> THÈSE. — RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS DU BORE AVEC  
QUELQUES MÉTAUX.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *7 juin* mai 1909, devant la Commission d'Examen.



MM. BOUTY,  
JOANNIS,  
LE CHATELIER, }

*Président.*

*Examinateurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1909

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

|                         |                               |                                                   |
|-------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------|
|                         | MM.                           |                                                   |
| Doyen.....              | P. APPELL, Professeur..       | Mécanique rationnelle.                            |
| Doyen honoraire.....    | G. DARBOUX.....               | Géométrie supérieure.                             |
|                         | L. TROOST.                    |                                                   |
| Professeurs honoraires. | CH. WOLF.....                 |                                                   |
|                         | J. RIBAN.....                 |                                                   |
|                         | LIPPMANN.....                 | Physique.                                         |
|                         | BOUTY.....                    | Physique.                                         |
|                         | BOUSSINESQ.....               | Physique mathématique et Calcul des probabilités. |
|                         | PICARD.....                   | Analyse supérieure et Algèbre sup.                |
|                         | H. POINCARÉ.....              | Astronomie mathématique et Mécanique céleste.     |
|                         | YVES DELAGE.....              | Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.              |
|                         | G. BONNIER.....               | Botanique.                                        |
|                         | DASTRE.....                   | Physiologie.                                      |
|                         | KENIGS.....                   | Mécanique phys. et expérimentale.                 |
|                         | VELAIN.....                   | Géographie physique.                              |
|                         | GOURSAT.....                  | Calcul différentiel et Calcul intégral.           |
|                         | CHATIN.....                   | Histologie.                                       |
|                         | PELLAT.....                   | Physique.                                         |
| Professeurs.....        | HALLER.....                   | Chimie organique.                                 |
|                         | JOANNIS.....                  | Chimie (Enseignement P. G. N.).                   |
|                         | P. JANET.....                 | Physique (Enseignement P. G. N.).                 |
|                         | WALLERANT.....                | Minéralogie.                                      |
|                         | ANDOYER.....                  | Astronomie physique.                              |
|                         | PAINLEVÉ.....                 | Mathématiques générales.                          |
|                         | HAUG.....                     | Géologie.                                         |
|                         | TANNERY.....                  | Calcul différentiel et Calcul intégral.           |
|                         | RAFFY.....                    | Applicati. de l'Analyse à la Géométrie.           |
|                         | HOUSSAY.....                  | Zoologie.                                         |
|                         | LE CHATELIER.....             | Chimie.                                           |
|                         | GABRIEL BERTRAND ..           | Chimie biologique.                                |
|                         | M <sup>me</sup> P. CURIE..... | Physique.                                         |
|                         | CAULLERY.....                 | Zoologie, Évolution des êtres organisés.          |
|                         | C. CHABRIÉ.....               | Chimie.                                           |
|                         | G. URBAIN.....                | Chimie appliquée.                                 |
|                         | N.....                        | Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.              |
|                         | PUISEUX.....                  | Mécanique et Astronomie.                          |
|                         | LEDUC.....                    | Physique.                                         |
|                         | HADAMARD.....                 | Calcul différentiel et Calcul intégral.           |
| Professeurs adjoints... | MATRUCHOT.....                | Botanique.                                        |
|                         | MICHEL.....                   | Minéralogie.                                      |
|                         | BOUVEAULT.....                | Chimie organique.                                 |
|                         | BOREL.....                    | Théorie des fonctions.                            |
|                         | PRUVOT.....                   | Anatomie comparée.                                |
| Secrétaire.....         | A. GUILLET.                   |                                                   |

A LA MÉMOIRE

DE

HENRI MOISSAN.



A

**MONSIEUR H. LE CHATELIER,**

MEMBRE DE L'INSTITUT.



---

# PREMIÈRE THÈSE.

---

RECHERCHES

SUR LES

COMBINAISONS DU BORE

AVEC QUELQUES MÉTAUX.

---

## INTRODUCTION.

Les combinaisons du bore avec les métaux ont été peu étudiées avant la publication des travaux de H. Moissan sur le bore pur.

On peut citer seulement les travaux de Descotils <sup>(1)</sup> sur le platine et le bore, de H. Sainte-Claire Deville et Wöhler <sup>(2)</sup>, de Hampe <sup>(3)</sup> et de Joly <sup>(4)</sup> sur les borures et les borocarbures d'aluminium, de Deville et Wöhler <sup>(5)</sup>,

---

(1) DESCOTILS, *Ann. Ch.*, 1<sup>re</sup> série, t. LXVII, 1808, p. 86.

(2) DEVILLE et WÖHLER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LII, 1858, p. 63.

(3) HAMPE, *Lieb. Ann.*, t. CLXXXIII, 1876, p. 75.

(4) JOLY, *Comptes rendus*, t. XCVII, 1883, p. 456.

(5) DEVILLE et WÖHLER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LII, 1858, p. 71.

puis de Von Martius <sup>(1)</sup> sur le borure de platine, et enfin de MM. Troost et Hautefeuille <sup>(2)</sup> sur le borure de manganèse.

En 1895, H. Moissan <sup>(3)</sup>, après une étude minutieuse des procédés employés avant lui pour la préparation du bore, obtint ce corps à l'état de pureté en réduisant l'anhydride borique en grand excès par le magnésium.

A la suite de ces travaux, H. Moissan a constaté la combinaison directe, au rouge, du bore avec le fer, le nickel et le cobalt <sup>(4)</sup>.

En poursuivant les applications du four électrique, il a fait l'étude des composés définis FeB, NiB, CoB, et signalé la formation de fontes borées de chrome <sup>(5)</sup>, de molybdène <sup>(6)</sup> et de titane <sup>(7)</sup>, aux températures très élevées qu'il atteignait.

En collaboration avec M. William <sup>(8)</sup>, il a préparé les borures alcalino-terreux CaB<sup>6</sup>, SrB<sup>6</sup>, BaB<sup>6</sup> cristallisés, en réduisant au four électrique les oxydes correspondants par le bore, ou les borates par le charbon, en présence d'aluminium.

MM. Tucker et Moody <sup>(9)</sup> ont préparé, par le procédé de Moissan, au four électrique, des fontes borées de

---

<sup>(1)</sup> VON MARTIUS, *Ann. Ch. Pharm.*, t. CIX, 1859, p. 79.

<sup>(2)</sup> TROOST et HAUTEFEUILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5<sup>e</sup> série, t. IX, 1876, p. 56.

<sup>(3)</sup> H. MOISSAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. VI, 1895, p. 296.

<sup>(4)</sup> H. MOISSAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. IX, 1896, p. 272.

<sup>(5)</sup> H. MOISSAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. VIII, 1896, p. 565.

<sup>(6)</sup> H. MOISSAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. IX, 1896, p. 245.

<sup>(7)</sup> H. MOISSAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. IX, 1896, p. 234.

<sup>(8)</sup> H. MOISSAN et WILLIAM, *Comptes rendus*, t. CXXV, 1897, p. 629.

<sup>(9)</sup> TUCKER et MOODY, *J. chem. Soc.*, t. LXXXI, 1902, p. 14.

chrome, de molybdène, de tungstène et de zirconium, et décrit les composés  $\text{CrB}$ ,  $\text{Mo}^3\text{B}^4$ ,  $\text{TuB}^2$  et  $\text{Zr}^3\text{B}^4$ .

Enfin, l'étude des aciers au bore a été commencée par MM. H. Moissan et Charpy <sup>(1)</sup>, et récemment reprise et complétée par M. L. Guillet <sup>(2)</sup>.

Les travaux de H. Moissan et de ses élèves ont ramené l'attention des chimistes sur les combinaisons binaires des métaux avec les métalloïdes, carbures, siliciures, azotures, borures, hydrides. D'autre part, les méthodes physiques fondées sur l'examen au microscope des surfaces polies, sur la détermination des courbes de fusibilité et, d'une façon générale, sur la variation de toutes les propriétés susceptibles de mesure, permettent aujourd'hui la recherche systématique des composés définis et sont des guides très précieux dans l'application des méthodes chimiques d'isolement de ces composés.

Je me suis proposé d'étudier les combinaisons du bore avec quelques métaux et particulièrement avec ceux de la famille du fer, afin de compléter les connaissances acquises à ce sujet; il était intéressant de rechercher en même temps si le bore pouvait se dissoudre dans un métal ou dans un borure fondus, et se séparer pendant le refroidissement dans un état différent de celui sous lequel il est connu jusqu'à présent.

Les difficultés rencontrées pour fondre les produits obtenus, soit à cause de la température élevée qu'il fallait atteindre, soit à cause de l'attaque des vases et des couples thermo-électriques par l'acide borique et le bore, ne m'ont pas permis de faire l'étude systématique des courbes de fusibilité.

Les recherches qui font l'objet de ce Mémoire ont été

---

(1) H. MOISSAN et G. CHARPY, *Comptes rendus*, t. CXX, 1895, p. 130.

(2) L. GUILLET, *Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 1049; *Rev. Métallurg.*, août 1907.

faites au Laboratoire de Chimie générale, à la Sorbonne. Elles ont été commencées sous la direction du professeur H. Moissan : j'adresse à la mémoire de mon maître l'hommage de ma profonde reconnaissance. M. le professeur Le Chatelier a bien voulu me permettre de les continuer à son laboratoire et me guider de ses conseils : je le prie d'accepter l'expression de ma respectueuse gratitude. Je ne saurais aussi trop remercier M. Lebeau, professeur à l'École de Pharmacie, et M. Chabrié, professeur de Chimie appliquée à la Faculté des Sciences, qui n'ont cessé, depuis mon entrée au Laboratoire de H. Moissan, et particulièrement au cours de ce travail, de me témoigner le plus bienveillant intérêt.

## CHAPITRE PRÉLIMINAIRE.

### Méthodes générales.

#### I. ANALYSE DES COMPOSÉS DU BORE ET DES MÉTAUX.

Avant la publication des travaux de H. Moissan sur le bore, il n'existait aucun procédé permettant une détermination analytique exacte de cet élément ; il n'était pas connu à l'état de pureté et on le dosait généralement par différence. H. Moissan indiqua, le premier, une méthode d'analyse rigoureuse, mais longue et délicate, des composés borés. On connaît aujourd'hui des procédés de titrage volumétrique de l'acide borique qui en facilitent le dosage, mais les opérations analytiques nécessaires pour la séparation et le dosage du bore restent encore nombreuses et longues.

Le nombre des travaux publiés jusqu'à présent sur les combinaisons du bore avec les métaux n'est pas très considérable, et cela tient certainement pour une grande part aux difficultés de toute nature qui se présentent dans l'analyse de ces alliages.

*Séparation de l'acide borique.* — On doit d'abord transformer en acide borique le bore contenu dans le composé à analyser; l'acide borique produit est ensuite entraîné par des distillations avec de l'alcool méthylique et séparé ainsi du métal, suivant la méthode de Rosenblatt (1) et de Gooch (2), au moyen de l'appareil décrit par H. Moissan (3) et avec les précautions qu'il indique.

Cet appareil consiste essentiellement en un ballon à distiller, à long col, fermé par un bouchon rodé muni d'un tube à entonnoir à robinet. Le tube de dégagement est réuni à un réfrigérant à serpentín descendant.

Le liquide distillé est recueilli dans une fiole en verre mince placée dans de l'eau très froide et fermée par un bouchon à deux trous; l'un d'eux laisse passer un tube à entonnoir dans lequel se rend le serpentín, l'autre est traversé par un tube de dégagement relié à un tube à boules contenant une solution ammoniacale étendue destinée à retenir les traces d'acide borique entraînées.

*Attaque des composés borés.* — On peut presque toujours attaquer le composé soumis à l'analyse par l'acide azotique en tube scellé; mais lorsqu'il est facilement attaquant par l'acide azotique ou chlorhydrique, et que sa dissolution ne laisse pas de résidu devant être pesé, il est plus commode d'effectuer directement la réaction dans le ballon de l'appareil à distillation.

Les fontes borées, préparées au four électrique de H. Moissan, dissolvent quelquefois une certaine quantité de borure de carbone qui reste comme résidu lorsqu'on les dissout dans un acide et dont on doit déterminer le poids dans une analyse complète. Afin de recueillir plus facilement ce résidu, lorsqu'il existe, il est préférable d'attaquer la fonte à froid dans une fiole conique, par un acide

---

(1) ROSENBLADT, *Zeit. anal. Ch.*, t. XXVI, 1887, p. 18.

(2) GOOCH, *Chem. News*, t. LV, 1887, p. 7.

(3) H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXVI, 1893, p. 1087.

dilué, de façon à éviter, en modérant la réaction, les pertes par entraînement de gouttelettes liquides. Lorsqu'il est nécessaire de chauffer l'acide pour effectuer l'attaque, on devra adapter à la fiole un bouchon traversé par un tube de dégagement relié à un barboteur à boules contenant une solution alcaline étendue; sans cette précaution, un poids très notable d'acide borique pourrait être entraîné avec la vapeur d'eau et les produits gazeux de la réaction. On recueille sur un filtre le résidu insoluble, puis on introduit dans le ballon à distiller le liquide contenant l'acide borique et le sel métallique.

*Dosage du métal.* — Après la distillation avec l'alcool méthylique, le métal qui reste à l'état de sel dans le flacon est dosé par les procédés habituels.

*Dosage du bore.* — H. Moissan a indiqué pour l'acide borique le procédé de dosage suivant <sup>(1)</sup> : on tare d'abord dans un creuset de platine une quantité convenable de chaux vive qu'on laisse ensuite s'éteindre lentement. On évapore sur cette chaux le liquide alcoolique distillé contenant l'acide borique, réuni avec le liquide ammoniacal du tube à boules, puis, après dessiccation lente, on calcine le creuset de platine jusqu'à poids constant.

L'augmentation de poids donne le bore à l'état d'anhydride borique. Ce procédé qui est long et délicat, appliqué par mesure de contrôle à de l'anhydride borique pur, fondu dans un creuset de platine, permet de retrouver, d'après les expériences de H. Moissan, de 99,6 à 99,8 pour 100 d'une prise d'essai de quelques décigrammes.

Il est préférable d'employer l'une des méthodes volumétriques qui permettent de doser l'acide borique au moyen d'une solution de soude titrée, en présence d'un alcool polyatomique, comme la glycérine ou la mannite <sup>(2)</sup>.

---

<sup>(1)</sup> H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXVI, 1893, p. 1087.

<sup>(2)</sup> R. THOMSON, *J. Soc. Chem. ind.*, t. XII, 1893, p. 432. — BARTHE, *Journal de Phys. et de Chim.*, t. XXIX, 1894, p. 163.

Ce liquide est acide; après l'avoir rendu nettement alcalin, au moyen d'une solution de soude, on le concentrera jusqu'à un faible volume, dans la fiole même où il a été distillé, le dosage volumétrique de l'acide borique étant d'autant plus facile que la solution est moins étendue. Il est nécessaire de n'ajouter la solution ammoniacale du tube à boules au liquide distillé rendu alcalin qu'après le départ de l'alcool méthylique; on constate en effet que le liquide prend une coloration jaune accentuée qui nuit dans la suite à la netteté des virages lorsqu'on néglige cette précaution.

Après cette concentration, on laisse refroidir le liquide et on l'acidule de nouveau avec un très léger excès d'acide chlorhydrique; on le porte ensuite à l'ébullition pendant quelques minutes pour chasser l'acide carbonique absorbé par la soude, après avoir adapté à la fiole un bon réfrigérant ascendant de façon à éviter tout entraînement d'acide borique.

Le procédé habituellement décrit dans les Traités d'analyse pour doser l'acide borique dans la solution obtenue consiste à neutraliser d'abord exactement l'acide chlorhydrique ajouté, par de la soude, en présence d'héliantine sur laquelle l'acide borique n'exerce aucune action, puis à déterminer l'acide borique libre avec une solution de soude titrée en employant la phtaléine du phénol comme indicateur, après addition d'une quantité convenable de mannite ou de glycérine.

MM. Copaux et Boiteau <sup>(1)</sup> ont montré que cette méthode pouvait donner des résultats très satisfaisants, mais seulement à la condition de déterminer le titre de l'alcali, non sur un acide fort, mais sur une quantité connue d'acide borique, dans des conditions de concentration ana-

---

(<sup>1</sup>) COPAUX, *Comptes rendus*, t. CXXVII, 1898, p. 756. — COPAUX et BOITEAU, *Bull. Soc. chim.*, 4<sup>e</sup> série, t. V, 1909, p. 217.

logues à celles du dosage lui-même et avec la même addition de glycérine, celle-ci n'étant pas toujours parfaitement neutre.

*Méthode de Stock.* — La méthode de Jones <sup>(1)</sup>, modifiée par Stock <sup>(2)</sup>, évite la première neutralisation et donne des résultats parfaitement exacts. On ajoute au liquide contenant l'acide borique et l'acide fort au moyen duquel on a mis en liberté celui-ci, une quantité convenable d'un mélange à volumes égaux d'iodate de potassium dissous à saturation (6 à 7 pour 100 à froid) et d'iodure de potassium en solution à 25 pour 100. L'acide (acide chlorhydrique, azotique, sulfurique ou même acétique) est transformé en son sel de potassium avec mise en liberté d'iode, tandis que l'acide borique reste inaltéré. On ajoute alors de l'hyposulfite de soude en solution saturée, jusqu'à la disparition de l'iode libre, sans qu'un léger excès soit nuisible, puis on fait la titration de l'acide borique, en présence de mannite, avec une solution de soude décarbonatée par le chlorure de baryum, en employant la phtaléine du phénol comme indicateur. On doit ajouter environ 0<sup>g</sup>, 1 de mannite par centimètre cube du liquide à titrer : lorsque le liquide en contient une quantité suffisante, le virage au rouge de la phtaléine est d'une netteté parfaite; lorsqu'il n'y en a pas assez, on obtient seulement une teinte rose peu accentuée qui disparaît franchement par une addition de mannite. On continue alors à verser de la soude titrée jusqu'à ce qu'on obtienne, pour une goutte d'alcali, un virage net qui ne disparaisse pas par une nouvelle addition de mannite. La réaction correspond exactement à la formation du métaborate  $\text{BO}^2\text{Na}$ .

Dans ces conditions, le dosage de l'acide borique est

---

<sup>(1)</sup> JONES, *Am. J. Sc.*, 4<sup>e</sup> série, t. VII, 1899, p. 147; *Zeit. anorg. Chem.*, t. XXI, 1899, p. 169.

<sup>(2)</sup> STOCK, *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 516.

aussi précis que la titration de tout autre acide, comme le montrent les résultats suivants : de l'acide borique, purifié par plusieurs cristallisations, a été maintenu au rouge vif pendant une heure dans une capsule de platine, puis refroidi dans un dessiccateur au-dessus d'anhydride phosphorique. Des fragments transparents ont été pesés rapidement dans un tube en verre bien sec à bouchon rodé, puis dissous dans de l'eau distillée récemment bouillie; la titration a été faite avec une solution de soude environ  $\frac{4}{5}$  normale.

|     | Pesé.                                                  | Trouvé.               |
|-----|--------------------------------------------------------|-----------------------|
| I.  | 0 <sup>g</sup> , 2984 de B <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | 0 <sup>g</sup> , 2982 |
| II. | 0 <sup>g</sup> , 3592 »                                | 0 <sup>g</sup> , 3590 |

Des fragments d'anhydride borique, pesés comme précédemment, ont été ensuite introduits dans le ballon de l'appareil de H. Moissan, et entraînés par distillation avec de l'alcool méthylique : le dosage de l'acide borique dans les liquides distillés a donné les résultats suivants :

|     | Pesé.                                                  | Trouvé.               |
|-----|--------------------------------------------------------|-----------------------|
| I.  | 0 <sup>g</sup> , 2734 de B <sup>2</sup> O <sup>3</sup> | 0 <sup>g</sup> , 2731 |
| II. | 0 <sup>g</sup> , 3256 »                                | 0 <sup>g</sup> , 3252 |

## II. PROCÉDÉS DE PRÉPARATION DES BORURES MÉTALLIQUES.

La préparation du bore pur suivant la méthode indiquée par H. Moissan <sup>(1)</sup> est une opération d'une assez longue durée. Les traitements par lesquels on purifie le produit brut de la réduction de l'anhydride borique par le magnésium ne peuvent être effectués commodément sur plus de 150<sup>g</sup> à 200<sup>g</sup> à la fois. Aussi les procédés qui permettent d'obtenir des borures métalliques sans préparer du bore au préalable seraient-ils très avantageux, s'ils n'avaient

---

(1) H. MOISSAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. VI, 1895, p. 296.

l'inconvénient de donner difficilement des produits purs. Les combinaisons qui seront étudiées plus loin ont été préparées par l'un des procédés suivants :

I. *Procédés aluminothermiques.* — Lorsqu'on essaye de réduire simultanément un oxyde métallique et l'anhydride borique par l'aluminium, suivant le procédé de Goldschmidt, il se forme toujours une quantité plus ou moins considérable du borure  $AlB^2$  qui cristallise dans la fonte borée obtenue. D'autre part, par suite de l'impureté de l'aluminium et de l'attaque des creusets, les alliages obtenus contiennent presque toujours du silicium.

On obtient de meilleurs résultats en produisant la réduction de l'oxyde métallique par l'aluminium, suivant le procédé habituel, mais dans un creuset brâsqué avec du bore. La réaction est encore souvent irrégulière : la quantité de bore combinée au métal est très variable et il est impossible d'obtenir des fontes saturées de bore. Il se forme aussi souvent un peu de borure d'aluminium.

II. *Réduction des borates par le charbon.* — Les fontes borées de fer, de nickel ou de cobalt qui contiennent de 2 à 8 pour 100 de bore fondent à des températures qu'on peut réaliser dans les fours ordinaires de laboratoire ; on peut les préparer en réduisant un mélange d'oxyde et d'anhydride borique dans des creusets de charbon. Les produits obtenus contiennent en même temps du bore et du carbone, et s'il est possible, dans le cas du fer, d'en extraire un composé défini  $Fe^2B$ , leur étude métallographique présente une grande complexité.

Dans des fours à vent qui permettent d'atteindre la température de ramollissement de la porcelaine, on ne parvient pas à rassembler en culots fondus les fontes borées de manganèse ou de chrome. Au four électrique de H. Moissan, ces préparations deviennent faciles, mais les fontes obtenues sont fortement carburées ; elles con-

tiennent du carbone combiné au métal, du borure de carbone et souvent aussi du graphite.

MM. H. Moissan et William <sup>(1)</sup> ont cependant pu préparer de cette façon les borures alcalino-terreux  $\text{CaB}^6$ ,  $\text{SrB}^6$ ,  $\text{BaB}^6$ , en présence d'aluminium qui jouait le rôle de décarburant.

III. *Réduction des borates par le sodium.* — On obtient facilement des fontes borées de fer, de nickel ou de cobalt, contenant jusqu'à 3 ou 4 pour 100 de bore, en chauffant progressivement jusque vers  $1300^\circ$  un mélange d'oxyde ou de métal en limaille ou en poudre, d'anhydride borique et de sodium coupé en petits morceaux. Si l'on opère dans des creusets de charbon, la fonte qu'on prépare est fortement carburée; si l'on opère dans des creusets en terre réfractaire, ceux-ci sont rongés et souvent percés par l'anhydride borique et la soude fondus; les silicates dissous, réduits par le sodium, donnent une petite quantité de silicium qui se combine au métal, en même temps que le bore.

IV. *Action du chlorure de bore sur les métaux.* — H. Sainte-Claire Deville <sup>(2)</sup> a obtenu le borure d'aluminium  $\text{AlB}^2$  en lamelles hexagonales en faisant passer un mélange de chlorure de bore et d'oxyde de carbone sur de l'aluminium chauffé au rouge. De même, H. Moissan <sup>(3)</sup> a pu préparer les borures de fer, de nickel et de cobalt,  $\text{FeB}$ ,  $\text{NiB}$  et  $\text{CoB}$ , en chauffant au rouge les métaux réduits dans un courant de chlorure de bore entraîné par de l'hydrogène.

Ce procédé ne donne pas de bons résultats avec le manganèse et le chrome porphyrisés. Contrairement à ce

<sup>(1)</sup> H. MOISSAN et WILLIAM, *Comptes rendus*, t. CXXV, 1897, p. 629.

<sup>(2)</sup> H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et WÖHLER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LII, 1858, p. 63.

<sup>(3)</sup> H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXX, 1895, p. 173; t. CXXII, 1896, p. 424; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. IX, 1896, p. 272.

qui se passe avec le fer, le nickel et le cobalt réduits, il reste toujours un grand excès de métal qu'on ne peut séparer des borures formés, ceux-ci étant attaqués par les acides au moins aussi facilement que le manganèse et le chrome eux-mêmes. Si l'on emploie du manganèse et du chrome préparés par le procédé de Goldschmidt, qui contiennent toujours un peu d'aluminium, les produits obtenus seront mélangés d'une petite quantité de bore  $AlB^2$ . Par contre, le procédé est applicable au chrome très divisé préparé par dissolution dans le cuivre <sup>(1)</sup>, qui entre entièrement en réaction et donne un alliage d'une composition très voisine de celle qui correspond à la formule  $CrB$ .

V. *Réduction des oxydes par le bore.* — H. Moissan a montré que le bore réduisait facilement un grand nombre d'oxydes. Cette propriété permet de préparer à l'état de pureté les combinaisons avec le bore des métaux qu'on peut difficilement obtenir eux-mêmes suffisamment purs. Tel est le cas du manganèse, du chrome et du thorium, dont les oxydes sont réduits par le bore à une température supérieure à  $1400^\circ$ .

VI. *Combinaison directe du bore avec les métaux.* — Enfin, on peut obtenir des combinaisons du bore avec les métaux en chauffant ensemble ces éléments à une température convenable. Lorsque cela est possible, on agglomère par compression un mélange intime de bore et du métal très divisé qu'on fond dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène, si le point de fusion de l'alliage préparé ne dépasse pas  $1400^\circ$ .

#### EMPLOI DU FOUR ÉLECTRIQUE.

Toutes les préparations dont il sera question plus loin, qui n'ont pu être effectuées dans l'hydrogène au-dessous

---

(<sup>1</sup>) BINET DU JASSONNEIX, *Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 915.

de  $1400^{\circ}$ , c'est-à-dire à l'abri de toute action carburante ou oxydante, ont été faites dans les fours électriques de H. Moissan. La simplicité de ces fours, la facilité avec laquelle on peut porter un creuset de la température ambiante à une température supérieure à  $2000^{\circ}$ , en moins d'une minute, compensent les inconvénients qui résultent de leur atmosphère carburée.

Les fours à tube ont l'avantage de permettre une surveillance continuelle de la réaction : le tube et la nacelle dans laquelle est placé le mélange à chauffer peuvent être retirés du four aussitôt que celle-ci s'est effectuée. Ils conviennent particulièrement lorsqu'on veut obtenir des températures comprises entre  $1500^{\circ}$  et  $2000^{\circ}$ . L'opération est, par contre, limitée à de petites quantités de matière par les dimensions de la nacelle.

Les fours à creuset ne présentent pas ce désavantage, mais il faut des essais répétés pour déterminer la durée et l'intensité de la chauffe qui conviennent dans chaque cas.

H. Moissan a montré que la température atteinte dans son four électrique dépend de l'énergie consommée et du temps pendant lequel on fait éclater l'arc dans la cavité calcaire. Pendant les premières minutes de la chauffe, la température n'est pas la même en tous les points de cette cavité : on peut ainsi avoir, entre le bord et le fond d'un creuset de quelques centimètres de haut, des différences énormes, surtout lorsque ce creuset remplit bien la cavité du four et que le chauffage des parois latérales ne se fait pas par rayonnement. Au bout de quelques minutes de marche, un régime permanent s'établit et toute l'enceinte, du moins à quelque distance de l'arc, se trouve portée à la température de fusion, puis d'ébullition de la chaux. On peut évaluer cette température maximum à  $3500^{\circ}$  d'après les déterminations de H. Moissan et Violle.

Dans ces conditions, il est difficile d'indiquer, pour les expériences où l'on n'a pas utilisé toute la puissance du four, la température à laquelle ont été portés les corps chauffés. On se contente alors de donner, suivant les indications de Moissan, l'intensité du courant employé et la différence de potentiel aux électrodes, ainsi que la durée exacte de la chauffe. Ces renseignements permettent de répéter l'expérience avec une exactitude assez grande, à la condition de prendre un four de dimensions constantes.

### III. PRÉPARATION DE CREUSETS ET DE NACELLES EN MAGNÉSIE PURE FONDUE.

Lorsqu'on chauffe au four électrique du fer, du nickel ou du cobalt sur une brasque de bore, dans un creuset de charbon, on peut obtenir des fontes non carburées, pourvu que l'opération ne dure que 2 ou 3 minutes et que l'excès de bore soit assez grand.

Si l'on veut préparer des fontes très riches en bore, ou encore des fontes borées telles que celles de chrome, de molybdène ou de thorium, qui fondent à une température très élevée et nécessitent une chauffe plus prolongée, il devient impossible d'employer des nacelles ou des creusets de charbon. Le bore et le carbone se combinent en effet à haute température, et les fontes borées préparées dans ces conditions dissolvent du borure de carbone ainsi que du carbone qui se sépare en partie, au refroidissement, à l'état de graphite.

A une température moins élevée, il est également impossible d'obtenir des alliages de bore purs dans des creusets ou des nacelles de porcelaine ou de silice. La silice et les silicates sont en effet attaqués, dès la température de 800°, par le bore et les borures métalliques, et les alliages ainsi préparés contiennent toujours une proportion variable de silicium, pouvant aller jusqu'à 4 pour 100,

qui change complètement leurs propriétés et particulièrement leur résistance aux acides.

Pour éviter ces impuretés, il est nécessaire de se servir de creusets ou de nacelles en chaux ou en magnésic.

Les creusets taillés dans des blocs de chaux vive sont légers et poreux; ils ont le double inconvénient d'être fragiles et d'être percés très rapidement par l'acide borique provenant de l'oxydation partielle du bore employé dans les préparations.

Il est préférable d'employer des creusets ou des nacelles en magnésie qui sont aussi plus réfractaires.

H. Sainte-Claire Deville <sup>(1)</sup> et Caron <sup>(2)</sup> ont décrit le moyen d'en préparer en agglomérant par compression de la magnésie fortement calcinée avec une faible proportion de magnésie moins cuite, simplement humectée.

Th. Schlœsing <sup>(3)</sup> a indiqué le procédé le plus pratique pour obtenir de la magnésie pure et a montré que cette magnésie, cuite aux plus hautes températures des fours industriels et qui présente alors un aspect sableux, peut s'agglomérer par une forte compression sans mouillage, après addition d'une petite quantité de magnésie non calcinée préparée par la décomposition au rouge de son hydrate.

Il existe un grand nombre de produits réfractaires composés soit de magnésie pure, soit de magnésie additionnée d'alumine, de silice ou d'oxyde de fer. Ces produits, qui résistent parfaitement à des températures très élevées et sont d'un emploi extrêmement commode dans les fours électriques à résistance, éclatent, au contraire, en nombreux fragments dans les fours de laboratoire à arc de H. Moissan.

<sup>(1)</sup> H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *Comptes rendus*, t. LXI, 1865, p. 975

<sup>(2)</sup> CARON, *Comptes rendus*, t. LXVI, 1868, p. 839.

<sup>(3)</sup> TH. SCHLÖESING, *Comptes rendus*, t. XCIII, 1881, p. 156, 215, 276 t. CI, 1885, p. 131.

La cavité de ces fours est en effet très réduite : le haut des creusets, qui se trouve très voisin de l'arc électrique, est soumis très brusquement à un rayonnement calorifique intense au moment où celui-ci jaillit; il en résulte une dilatation considérable et irrégulière qui amène presque toujours la rupture du creuset.

On obtient des résultats plus satisfaisants en préparant soi-même des creusets ou des nacelles avec de la magnésie fondue, au préalable, au four électrique. Cette substance porphyrisée ne subit aucune hydratation ou carbonatation sous l'action de l'air et de l'humidité.

Elle s'agglomère très facilement par compression après avoir été très légèrement humectée avec une solution concentrée d'azotate de magnésium. Les creusets et les nacelles préparés ainsi sont desséchés dans une étuve à 150°, puis calcinés au rouge vif : ils ont alors l'apparence d'une sorte de biscuit poreux très résistant qui peut subir sans se briser une élévation de température irrégulière et rapide dans le four électrique.

Malgré la résistance de la magnésie, il n'est pas possible de prolonger à haute température l'action du bore ou des borures sur cette substance. M. Lebeau <sup>(1)</sup> a montré que le charbon réduit la magnésie au four électrique, tandis qu'à une température moins élevée c'est le magnésium qui réduit le gaz carbonique. Dans l'hydrogène, dès la température de 1300°, il est certain que la réaction



devient également réversible : lorsqu'on chauffe, au voisinage de 1400°, dans un tube de porcelaine parcouru par un courant d'hydrogène sec et pur, du bore ou un borure sur une nacelle de magnésie, on constate qu'il se forme une certaine quantité de borate de magnésium; la nacelle est

---

(<sup>1</sup>) P. LEBEAU, *Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 799.

rongée et finit souvent par se percer; en même temps, du magnésium volatilisé réduit le silicate qui forme la couverture du tube de porcelaine; celui-ci noircit fortement et des anneaux de silicium très divisé se déposent dans les parties moins chaudes du tube.

Cette attaque de la magnésie rend très difficile l'étude des alliages du bore fusibles seulement à des températures dépassant 1350°.

#### IV. PRÉPARATION DU BORE.

Le bore employé a été préparé par la réduction de l'anhydride borique en grand excès par le magnésium suivant la méthode indiquée par H. Moissan (1). On peut hâter la purification du produit brut obtenu en séparant dès le début, par des lévignations, la partie la plus légère : on élimine ainsi rapidement une quantité appréciable de borure de carbone et de borure de magnésium plus denses. Le bore subit une série de traitements à l'acide chlorhydrique, puis à l'acide fluorhydrique à l'ébullition et, en dernier lieu, à l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, à une température d'environ 60°, au bain-marie.

On le lave ensuite, par décantation, avec une solution très étendue d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que tout l'acide sulfurique soit éliminé, puis on continue les lavages à l'eau distillée tant que le bore se rassemble facilement. Lorsque le liquide ne contient plus qu'une très faible proportion d'acide, une grande quantité de bore peut rester en suspension pendant plusieurs jours. Il est inutile d'attendre qu'il se soit déposé complètement pour le sécher sur des plaques de porcelaine poreuse : il est plus rapide de chauffer le dépôt et le liquide boueux surnageant au bain-marie jusqu'à dessiccation complète, puis

---

(1) H. MOISSAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. VI, 1895, p. 296.

dans une étuve à 150° pendant 12 heures. Dans ces conditions, le bore ne subit aucune altération, mais il retient encore 5 à 6 pour 100 d'eau qu'on ne peut enlever que par un chauffage prolongé vers 100° dans le vide sec.

Le mélange des produits obtenus dans une série de préparations ayant porté chacune sur 150<sup>g</sup> à 200<sup>g</sup> de bore présentait la composition suivante, après dessiccation complète :

|                                 | Pour 100.   |
|---------------------------------|-------------|
| B .....                         | 97,1        |
| Mg .....                        | 1,32        |
| Fe .....                        | 0,64        |
| Si .....                        | 0,31        |
| Insoluble dans les acides ..... | 0,24        |
|                                 | <hr/> 99,61 |

La principale impureté est un borure de magnésium attaquant seulement par l'acide azotique et que H. Moissan a pu détruire en traitant le bore par un grand excès d'anhydride borique fondu et en recommençant la série des purifications par les acides.

## CHAPITRE I.

### Fer et bore.

#### I. HISTORIQUE.

M. Osmond, dans l'étude d'un fragment de fer fondu dans le vide avec du bore adamantin <sup>(1)</sup>, avait constaté un abaissement des points critiques.

M. Arnold, reprenant cette question, n'avait pu reconnaître l'existence du bore dans le fer soumis à ce traitement.

MM. Moissan et Charpy <sup>(2)</sup> ont montré que le carbone

---

<sup>(1)</sup> OSMOND, *Comptes rendus*, t. CX, 1890, p. 242.

<sup>(2)</sup> H. MOISSAN et G. CHARPY, *Comptes rendus*, t. CXIX, 1894, p. 1172.

était déplacé par le bore dans les fontes : un alliage contenant 3,18 pour 100 de carbone total et 0,5 de scories renfermait, après fusion sur du bore, 8 à 9 pour 100 de ce métalloïde et seulement 0,27 pour 100 de carbone. Ils ont commencé l'étude des aciers au bore <sup>(1)</sup> et montré que le bore communiquait au fer la propriété de prendre une trempe correspondant à une élévation de la charge de rupture, sans augmentation sensible de la dureté.

M. Guillet <sup>(2)</sup> a repris cette étude en partant d'une matière première préparée au four électrique par réduction du borate de chaux en présence du fer, et qui contenait : C, 2,855; B, 32,10; S, 0,03; P, 0,005.

Il est probable qu'une quantité notable de bore se trouvait dans cette fonte en combinaison avec le carbone. Il a constaté que « les aciers au bore ne sauraient avoir aucune application à l'état brut de forge ou normal, mais qu'ils peuvent recevoir des applications intéressantes après trempe. Ils possèdent alors des charges de rupture très élevées, des limites élastiques remarquables sans être plus fragiles que d'autres aciers spéciaux actuellement utilisés d'une façon courante. »

Les ferro-bores industriels qui contiennent généralement du carbone et souvent du silicium ne se comportent pas sous l'action des acides de la même façon que les alliages de fer et de bore purs. Ils sont en général beaucoup moins facilement attaqués.

J. Hoffmann <sup>(3)</sup> a étudié la préparation du sulfure de bore par l'action de l'hydrogène sulfuré sur ces ferro-bores.

A la suite de ses recherches sur les aciers au bore, H. Moissan avait étudié la combinaison directe du fer et

(1) H. MOISSAN et G. CHARPY, *Comptes rendus*, t. CXX, 1895, p. 132.

(2) M. GUILLET, *Revue de Métallurgie*, t. IV, 1907, p. 784; *Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 1049.

(3) HOFFMANN, *Zeit. f. anorg. Chem.*, t. LIX, 1908, p. 127.

du bore purs. Il s'est particulièrement occupé des alliages contenant une forte proportion de ce dernier corps et a préparé et décrit le composé défini  $\text{FeB}$  <sup>(1)</sup>.

Il était intéressant de rechercher la nature des alliages de fer et de bore dont la teneur était intermédiaire entre celle des aciers spéciaux dont il a été question précédemment et celle du composé étudié par H. Moissan.

## II. PRÉPARATION ET ÉTUDE DES ALLIAGES.

*Réduction du borate de fer par le sodium.* — On obtient facilement des alliages contenant jusqu'à 5 pour 100 de bore, en chauffant des mélanges d'anhydride borique et d'oxyde de fer, ou d'anhydride borique et de limaille de fer, avec du sodium coupé en petits morceaux.

L'opération peut être faite dans des creusets de terre réfractaire placés eux-mêmes au milieu d'une brasque de magnésie dans des creusets de Doulton. A une température qui ne dépasse pas  $1300^{\circ}$ , on obtient des fontes que la couche de borate alcalin fondu a préservées de toute carburation, mais qui ont dissous une petite quantité de silicium provenant de l'attaque du creuset par l'anhydride borique et le sodium.

I. L'une de ces fontes présente la composition suivante :

Pour 100 : Fe, 97,95; B, 1,5; Si, 0,4.

L'examen d'une surface polie, attaquée par une solution de chlorure cuivrique, montre que cette fonte est constituée par des cristaux de ferrite de petites dimensions, cimentés par un eutectique.

II. Une autre fonte contenant

Fe, 94,4; B, 3,75; Si, 1,7

---

(1) H. MOISSAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. IX, 1896, p. 272.

est constituée presque entièrement par l'eutectique dans lequel quelques cristallites du constituant autre que la ferrite commencent à se former.

*Combinaison directe du bore avec le fer.* — Pour éviter la présence du silicium et du carbone et obtenir des fontes d'une teneur plus élevée en bore, il était nécessaire d'opérer par union directe des éléments.

Le fer a été préparé par la réduction dans l'hydrogène de l'oxyde provenant de la calcination de l'oxalate ferreux; les mélanges, en proportion variable, de fer et de bore, comprimés en pastilles, ont été chauffés sur des nacelles de magnésie dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène. Les mélanges infusibles à la température de ramollissement de la porcelaine ont été chauffés dans des creusets de magnésie au four électrique à arc.

*Analyse.* — Les fontes borées de fer ont été attaquées par l'acide azotique; l'acide borique, séparé par distillation avec de l'alcool méthylique, a été dosé suivant la méthode de Stock; le fer a été pesé à l'état d'oxyde après précipitation par l'ammoniaque, et le résidu de borure de carbone, lorsqu'il en existait un, a été pesé sur filtre taré. La recherche qualitative du carbone combiné au fer a été faite par l'oxydation des fontes au moyen du mélange sulfochromique.

*Étude des fontes et recherche des composés définis.* — Les fontes obtenues présentent une cassure à grain fin jusqu'à une teneur en bore voisine de 4 pour 100. Elles prennent alors une texture cristalline visible à l'œil nu; leur surface et leur cassure laissent apparaître de longues aiguilles prismatiques qu'une attaque prolongée, à froid, par l'acide chlorhydrique dilué, permet d'isoler. Ces cristaux présentent la composition du borure défini  $\text{Fe}^2\text{B}$  qui contient 8,9 pour 100 de bore (*voir* p. 28). L'existence du composé ainsi isolé par voie chimique a été mise en

évidence par l'examen au microscope de surfaces polies dans les fontes étudiées.

*Examen métallographique.* — I. Dans une fonte à 1,4 pour 100 de bore, attaquée par une solution étendue de chlorure cuivrique (*fig. 1*, gross. = 80 Diam.), on distingue des cristallites de coloration foncée qu'un traitement convenable permet d'identifier avec de la ferrite, et un eutectique formé par cette ferrite et un second constituant qui reste blanc. La température de solidification commençante est de  $1300^{\circ}$  et la température de solidification de l'eutectique est de  $1150^{\circ}$ .

Fig. 1.

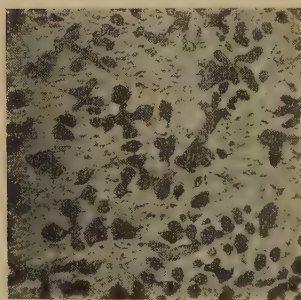
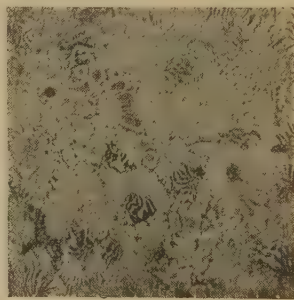


Fig. 2.



II. L'eutectique (*fig. 2*, gross. = 80 Diam.) contient 3,2 pour 100 de bore; il se solidifie à  $1150^{\circ}$ .

III. Dans une fonte à 5,7 pour 100 de bore (*fig. 3*, gross. = 80 Diam.), on trouve de grands cristaux brillants et l'eutectique précédent dans lequel le fer est coloré en noir par l'attaque au chlorure cuivrique. La température de solidification commençante est de  $1280^{\circ}$ . Lorsqu'on attaque cette fonte, à froid, par l'acide chlorhydrique dilué, on voit l'eutectique se désagréger et, au bout d'un temps suffisant, on peut isoler des cristaux qui présentent la composition du borure défini  $\text{Fe}^2\text{B}$  (voir les analyses plus loin, p. 29).

IV. Les cristaux ainsi isolés, refondus, se solidifient à  $1420^{\circ}$ , en donnant une fonte homogène. La figure 4 (gross. = 80 Diam.) représente une surface polie dans une fonte contenant 8,75 pour 100 de bore, obtenue en refondant à l'air, dans un four Forquignon, des cristaux du composé défini qui se sont légèrement oxydés.

Fig. 3.

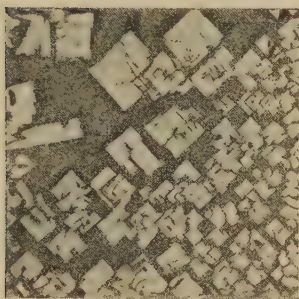


Fig. 4.



La concordance entre les résultats de l'analyse chimique et l'examen métallographique permet de considérer avec certitude comme un composé défini ces cristaux qui fondent en donnant un produit homogène (*fig. 4*) et dont la proportion et les dimensions augmentent progressivement avec la teneur en bore des fontes. Ils constituent, sous forme de cristallites, le constituant non coloré par le chlorure cuivrique de l'eutectique des figures 1, 2 et 3, dont le second élément est la ferrite. Au-dessus de la composition eutectique, ils forment, au début de la solidification, des prismes allongés que le traitement chimique des fontes permet d'isoler.

V. Une fonte à 9,9 pour 100 de bore, attaquée par le chlorure cuivrique (*fig. 5*, gross. = 120 Diam.), contient de petits cristaux de borure précédent  $\text{Fe}^2\text{B}$ , groupés en dendrites, qui restent brillants au milieu d'un autre constituant attaqué et coloré.

VI. Dans une fonte contenant 12,2 pour 100 de bore (*fig. 6*, gross. = 80 Diam.), le composé  $\text{Fe}^2\text{B}$ , qui n'est pas attaqué par le chlorure cuivrique, forme encore des cristallites dont la proportion diminue au milieu d'un second constituant.

Fig. 5.

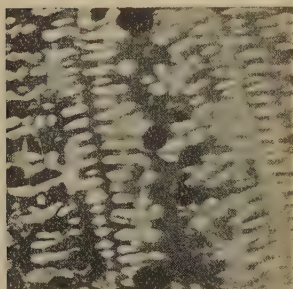
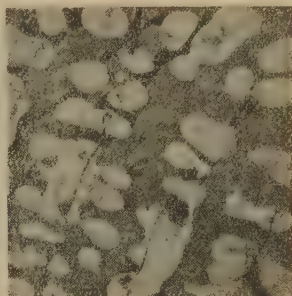


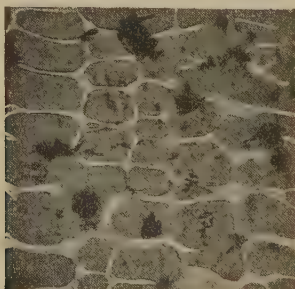
Fig. 6.



Au-dessus de cette teneur en bore, les fontes borées ne peuvent plus être fondues dans des tubes de porcelaine.

VII. Dans un produit préparé au four électrique dans un creuset de magnésie, contenant 14,9 pour 100 de bore

Fig. 7.



et 84,9 pour 100 de fer, avec un très léger résidu de borure de carbone, le borure  $\text{Fe}^2\text{B}$  qui forme le constituant

non attaqué par le chlorure cuivrique ne se trouve plus qu'en faible quantité (*fig.* 7, gross. = 80 Diam.). La fonte se rapproche de l'homogénéité.

A une teneur de 16,4 pour 100 en bore correspond le borure FeB étudié par H. Moissan. Sans revenir sur la préparation et les propriétés de ce composé, on peut remarquer qu'il se retrouve dans les fontes dont les figures 5, 6 et 7 représentent les surfaces polies.

La proportion du borure Fe<sup>2</sup>B, non attaqué par le chlorure cuivrique, qui forme le constituant resté brillant, diminue d'une façon progressive, tandis que le second constituant, coloré par le chlorure cuivrique, prédomine dans la fonte à 14,9 pour 100 de bore (*fig.* 7), presque homogène, dont la composition s'approche de celle de FeB.

Au-dessus de 18 pour 100, la fusion des fontes borées devient très difficile : pour l'obtenir, il faut prolonger la durée de la chauffe au four électrique.

A la température très élevée qu'on atteint, le carbone des gaz du four à arc entre en réaction et s'unit principalement au bore en donnant du borure de carbone qui se retrouve dissous dans les fontes. La quantité de carbone combiné au fer est relativement faible et, lorsqu'on chauffe avec une quantité croissante de bore les produits déjà préparés, on constate qu'il se forme une proportion de plus en plus forte de borure de carbone, tandis que la proportion de bore combiné au fer s'approche de 28 pour 100 sans atteindre cette teneur dans les produits fondus. Les expériences suivantes montrent qu'il n'a pas été possible de dépasser cette limite.

I. Une fonte borée contenant 0,8 pour 100 de borure de carbone, et, ce résidu étant déduit de la prise d'essai, 80,6 pour 100 de fer, 19,2 pour 100 de bore et 0,2 pour 100 de carbone combiné au fer (ce dernier par différence), a été chauffée pendant 4 minutes par un courant de 600 am-

pères sur 100 volts, dans un creuset de magnésie, avec la quantité de bore nécessaire pour obtenir une teneur de 28 pour 100. On a préparé ainsi un petit culot bien fondu dont la composition était la suivante : borure de carbone, 2 pour 100, et, déduction faite de ce résidu, fer, 78,8 pour 100; bore, 20,9 pour 100; carbone combiné (par différence), 0,3 pour 100.

II. Une partie de cette fonte a été chauffée de nouveau avec un excès de bore pendant 5 minutes par le même courant (600 ampères sous 100 volts) et une autre partie, avec la même quantité de bore, pendant 4 minutes, par un courant de 700 ampères sous 100 volts. On a obtenu respectivement les produits suivants : 1° borure de carbone, 5 pour 100, et, déduction faite de ce résidu, fer, 77,7 pour 100; bore, 21,5 pour 100; carbone combiné au fer, 0,8 pour 100; 2° borure de carbone, 5,5 pour 100, et, déduction faite de ce résidu, fer, 75,8 pour 100; bore, 23,5 pour 100; carbone, 0,7 pour 100.

III. Cette dernière fonte, pulvérisée, a été mélangée avec un nouvel excès de bore et chauffée pendant 4 minutes par un courant de 700 ampères : la fusion n'a pas été complète; il restait encore du bore non combiné entre les grains de fonte.

La chauffe a été recommencée pendant 6 minutes et a donné une fonte contenant 13 pour 100 de borure de carbone, et, déduction faite de ce résidu, 73,1 pour 100 de fer, 26,4 pour 100 de bore, 0,5 pour 100 de carbone.

IV. Un nouveau chauffage de ce produit avec du bore, par un courant de 700 ampères, pendant 8 minutes, a permis d'atteindre la composition suivante : borure de carbone, 19,5 pour 100, et fer, 71,2 pour 100; bore, 27,9 pour 100; carbone, 0,9 pour 100, déduction faite du résidu de borure de carbone.

V. Cette fonte a été alors chauffée soit seule, soit mélangée de bore, dans des creusets de magnésie épais, au

milieu d'une brasque de bore, avec des courants variant de 600 à 700 ampères, pendant 4 à 6 minutes. Il a été impossible d'atteindre la fusion des mélanges de bore avec la fonte avant la disparition complète de la brasque de bore par volatilisation, oxydation et transformation en borure de carbone. Quant à la fonte chauffée seule au milieu de bore, sa composition a peu changé, la quantité de borure de carbone dissous ayant varié entre 15 et 18 pour 100 et la teneur en bore entre 26,6 et 27,8 pour 100. Ces expériences ont été limitées par la fusion de la magnésie que facilitait la formation d'anhydride borique par oxydation du bore et des fontes borées de fer; elles sont résumées dans le Tableau suivant :

|                                                                          | Borure de carbone pour 100 de la prise d'essai. |      |      |      |      |       |             |
|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------|------|------|------|-------|-------------|
|                                                                          | 0,8.                                            | 2.   | 5.   | 5,5. | 13.  | 19,5. | 15 à 18.    |
| Fer pour 100 de la prise d'essai, déduction faite du borure de carbone.  | 80,6                                            | 78,8 | 77,7 | 75,8 | 73,1 | 71,2  | »           |
| Bore pour 100 de la prise d'essai, déduction faite du borure de carbone. | 19,2                                            | 20,9 | 21,5 | 23,5 | 26,4 | 27,9  | 26,6 à 27,8 |
| Non dosés (carbone combiné, Si, etc., par différence).....               | 0,2                                             | 0,3  | 0,8  | 0,7  | 0,5  | 0,9   | »           |

Il est probable qu'au-dessus de la composition de 28 pour 100, la courbe de fusibilité des mélanges fer-bore se relève brusquement, le bore étant jusqu'à présent infusible.

La température de fusion des mélanges contenant plus de 28 pour 100 de bore n'a pu être atteinte dans les expériences précédentes, tandis que la combinaison du bore avec le carbone se faisait avec facilité.

La variation brusque de la fusibilité des mélanges de fer et de bore au voisinage d'une teneur en bore de 28 pour 100 et la composition presque invariable des pro-

duits métalliques fondus qu'on obtient avec un excès de bore permettent de croire à l'existence d'un composé défini répondant à la formule  $\text{FeB}^2$ . On trouvera plus loin des résultats analogues pour le cobalt, le nickel et le manganèse.

Le composé  $\text{MnB}^2$ , déjà décrit par MM. Troost et Hautefeuille, a pu être isolé de nouveau par un procédé différent à l'état de pureté. Les rapprochements qu'on peut faire entre le fer, le cobalt, le nickel et le manganèse, et l'existence certaine du composé  $\text{MnB}^2$ , rendent très probable, d'après ce qui précède, l'existence des borures analogues :



### III. COMPOSÉS DÉFINIS FORMÉS PAR LE FER ET LE BORE.

Au cours de l'étude des fontes de fer et de bore, on rencontre les trois composés définis suivants :

1° Le borure  $\text{Fe}^2\text{B}$ , dont l'existence est mise en évidence par la concordance de l'examen métallographique des fontes avec les méthodes chimiques qui permettent de l'isoler;

2° Le borure  $\text{FeB}$ , préparé et étudié par H. Moissan et qu'on retrouve dans l'étude métallographique;

3° Le borure  $\text{FeB}^2$ , qui constitue la limite au-dessus de laquelle aucun alliage fer-bore n'a pu être fondu.

*Propriétés du borure  $\text{Fe}^2\text{B}$ .* — Ce composé, séparé des fontes contenant de 5 à 9 pour 100 de bore par l'action de l'acide chlorhydrique étendu, à froid, se présente en cristaux prismatiques allongés, d'une couleur légèrement jaune, par suite d'une oxydation superficielle. Sa densité est de 7,37 à 18°. Il ne s'oxyde dans l'air sec qu'au rouge naissant, mais il est rapidement altéré à froid dans l'air humide. Il se dissout très lentement à chaud dans l'acide chlorhydrique étendu ou concentré, qui ne

l'attaque pas à froid. Il se comporte de la même manière avec l'acide sulfurique. L'acide azotique étendu le dissout à chaud; l'acide concentré, à froid et très vivement.

Plusieurs préparations, dont l'analyse a été faite par la méthode indiquée précédemment, ont présenté la composition suivante :

|            | I.   | II.  | III.  | IV.   | Théorie<br>pour $\text{Fe}^2\text{B}$ . |
|------------|------|------|-------|-------|-----------------------------------------|
| Fer .....  | 91,2 | 91,1 | 91,03 | 91,05 | 91,1                                    |
| Bore ..... | 8,7  | 8,78 | 8,82  | 8,86  | 8,9                                     |

*Borure  $\text{FeB}$ .* — L'étude de ce composé, déjà faite par H. Moissan, n'a pas été reprise. Il se forme directement par l'action du chlorure de bore sur le fer réduit, au rouge sombre, au-dessous de la température de fusion de l'eutectique fer-borure  $\text{Fe}^2\text{B}$ .

*Propriétés du borure  $\text{FeB}^2$ .* — Ce composé n'a pu être préparé qu'accompagné d'une quantité assez considérable de borure de carbone. Il présente l'aspect d'une fonte de couleur un peu jaunâtre, très dure, rayant le quartz et très friable. La densité d'un produit contenant 19,5 pour 100 de borure de carbone et 27,9 pour 100 de bore combiné au fer, déduction faite du borure de carbone, est de 4,3 à 18°. Ce composé n'est attaqué par l'acide chlorhydrique étendu, ni à chaud, ni à froid; l'acide concentré l'attaque lentement à chaud. L'acide azotique le dissout facilement, en laissant un résidu de borure de carbone. Il s'oxyde très lentement à l'air humide.

#### IV. REMARQUE SUR LA DISSOLUTION DU BORE DANS LE FER.

Toutes les fontes de bore et de fer qui ont été préparées ont pu être dissoutes par une action suffisamment prolongée de l'acide chlorhydrique concentré et chaud, avec formation d'acide borique; le résidu, lorsqu'il en restait un, était uniquement constitué par du borure de

carbone. Dans ces conditions, l'existence d'une branche de la courbe de solubilité du bore dans le fer, correspondant à une séparation du bore pendant le refroidissement, ne pourrait être admise dans le diagramme représentatif du système fer-bore, au-dessous d'une proportion de 28 pour 100 de ce dernier corps, qu'en supposant possible la dissolution du bore dans l'acide chlorhydrique. Rien ne permet une semblable hypothèse, car le bore, même dans un état de très grande division, est absolument inattaquable par cet acide. Cette branche de courbe, si elle existe, ne saurait être observée qu'en dehors des limites des expériences précédentes, au-dessus de la température de fusion des alliages à 28 pour 100 de bore qui n'a pas été dépassée.

## CHAPITRE II.

### Cobalt et bore.

#### HISTORIQUE.

H. Moissan <sup>(1)</sup> a indiqué la combinaison du bore avec le cobalt et décrit le composé CoB.

*Préparation et étude des alliages.* — En chauffant entre 1100° et 1200°, dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène, des mélanges agglomérés de cobalt et de bore, on prépare des fontes qui, par leurs propriétés et leur structure, rappellent les produits analogues obtenus avec le fer.

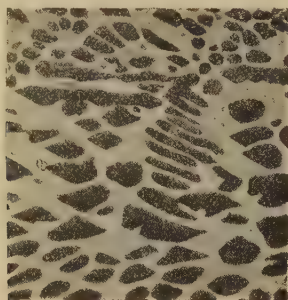
Les fontes de cobalt qui contiennent environ 5 pour 100 de bore sont constituées par une agglomération de petits cristaux prismatiques très allongés, visibles dans la cassure et, parfois, à la surface des lingots, réunis par un eutectique dont le second élément est le cobalt (*fig. 8*,

---

(1) H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 425.

gross = 80 Diam.). Ces fontes ne sont attaquées que très lentement par l'acide chlorhydrique à chaud : leur structure cristalline est alors mise en évidence, et, après désagrégation, elles laissent un résidu, encore plus difficilement attaquant, formé par le composé défini  $\text{Co}^2\text{B}$ .

Fig. 8.



#### PRÉPARATION DES ALLIAGES. — ÉTUDE DES COMPOSÉS DÉFINIS.

*Borure  $\text{Co}^2\text{B}$ .* — Ce borure se présente en petites aiguilles brillantes d'une couleur gris d'acier, faiblement magnétiques, dont la densité est de 7,9 à 20°. Il est attaqué vivement par l'acide azotique et s'oxyde sous l'action de l'air humide.

*Analyse.* — Le dosage du bore dans ce composé, ainsi que dans les fontes dont il a été séparé, a été fait par la méthode indiquée pour les produits analogues obtenus avec le fer; le cobalt a été précipité par la potasse et pesé à l'état métallique après réduction par l'hydrogène. Les résultats obtenus ont été les suivants :

|         | I.   | II.  | III. | Théorie<br>pour $\text{Co}^2\text{B}$ . |
|---------|------|------|------|-----------------------------------------|
| B.....  | 8,35 | 8,4  | 8,48 | 8,53                                    |
| Co..... | 91,8 | 91,5 | 91,6 | 91,47                                   |

Les nombres trouvés pour le cobalt sont un peu forts, à

cause de la difficulté que présente le lavage de l'oxyde précipité par la potasse.

*Borure CoB.* — Ce composé a été séparé par H. Moissan des fontes de cobalt qui contiennent de 10 à 12 pour 100 de bore (<sup>1</sup>). Il contient 15,78 pour 100 de bore. L'étude n'en a pas été reprise.

*Borure CoB<sup>2</sup>.* — Les fontes borées de cobalt dont la teneur en bore dépasse 20 pour 100 paraissent plus fusibles que les produits analogues obtenus avec le fer. Elles s'obtiennent plus facilement au four électrique, avec des courants moins intenses. Préparées dans des creusets de magnésie, elles ne dissolvent qu'une très faible quantité de borure de carbone formé par l'action des gaz carbonés du four à arc sur le bore en excès. Il n'a cependant pas été possible de fondre des alliages contenant plus de 27 pour 100 de bore : lorsqu'on chauffe des mélanges d'une composition voisine dans une brasque de bore en excès, celui-ci se volatilise en partie pendant que le reste se combine au carbone et à l'azote sans que la proportion de bore contenue dans le produit fondu ait augmenté sensiblement. Il est probable qu'il existe un composé défini CoB<sup>2</sup> contenant 27,1 pour 100 de bore, au-dessus duquel la courbe de fusibilité des alliages de cobalt et de bore se relève brusquement.

### CHAPITRE III.

#### Nickel et bore.

##### HISTORIQUE.

H. Moissan (<sup>2</sup>) a indiqué la combinaison du nickel avec le bore et étudié le composé NiB.

---

(<sup>1</sup>) H. MOISSAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. IX, 1896, p. 272.

(<sup>2</sup>) H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 424.

## PRÉPARATION ET ÉTUDE DES ALLIAGES.

## ÉTUDE DES COMPOSÉS DÉFINIS.

Lorsqu'on chauffe entre  $1100^{\circ}$  et  $1200^{\circ}$ , dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène, des mélanges agglomérés de nickel et de bore, on obtient des fontes à grain fin dans lesquelles on ne distingue pas de cristaux à l'œil nu.

Leur structure cristalline est cependant révélée par l'examen au microscope des surfaces polies.

I. Dans une fonte à 3 pour 100 de bore, attaquée par une solution d'acide azotique dans l'alcool amylique, on constate la présence de cristallites groupées en dendrites, dont la surface est attaquée par le réactif au milieu d'un eutectique dont le second élément est le nickel.

Dans la même fonte, attaquée par électrolyse dans une solution très étendue de chlorure de nickel, les apparences sont inversées et la surface des cristallites reste brillante (*fig. 9*, gross. = 80 Diam.).

Fig. 9.

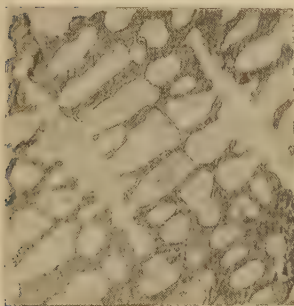
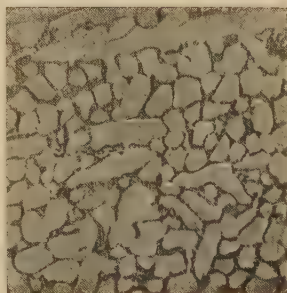


Fig. 10.



II. Dans une fonte contenant 5,9 pour 100 de bore (*fig. 10*, gross. = 80 Diam.) (attaque par électrolyse), les cristaux sont devenus beaucoup plus abondants.

III. Une fonte de nickel contenant 7,9 pour 100 de bore, attaquée comme les précédentes par électrolyse dans une solution étendue de chlorure de nickel, paraît presque homogène : le constituant qui formait des cristallites dans la fonte de la figure 9 et dont la proportion augmente dans la fonte de la figure 10 forme des plages très étendues entre lesquelles il ne reste qu'une petite quantité d'eutectique.

La composition de cette dernière fonte (7,9 pour 100), presque homogène, étant assez voisine de celle du borure défini  $\text{Ni}^2\text{B}$  (8,5 pour 100 B), il était naturel de chercher à isoler ce composé qui devait prendre place à côté des composés analogues précédemment décrits du fer et du cobalt.

*Séparation du borure  $\text{Ni}^2\text{B}$ .* — L'acide chlorhydrique, dont l'action a permis d'isoler les borures  $\text{Fe}^2\text{B}$  et  $\text{Co}^2\text{B}$ , n'attaque pas à froid les fontes borées de nickel ; à chaud, l'attaque est lente et régulière, mais les fontes ne se désagrègent pas, et les cristaux qu'elles contiennent et qui sont mis en évidence par cette attaque paraissent se dissoudre en même temps que le reste des fontes. La séparation du composé  $\text{Ni}^2\text{B}$  a pu être faite par une attaque électrolytique dans une solution étendue de chlorure de nickel ; l'anode, formée d'un lingot de fonte contenant de 4 à 6 pour 100 de bore, se désagrège rapidement et il s'en sépare une poudre métallique formée de petits cristaux aciculaires très fins, d'une couleur légèrement jaunâtre, qu'un traitement peu prolongé par l'acide chlorhydrique concentré à chaud achève de purifier.

*Analyse.* — Les analyses suivantes, faites sur les cristaux séparés de fontes contenant respectivement 4,5, 5 et 5,9 pour 100 de bore, montrent que leur composition est bien celle du composé défini  $\text{Ni}^2\text{B}$ . Le dosage du bore a été fait de la même façon que pour les composés analogues du fer et du cobalt ; le nickel a été précipité par la

potasse et pesé à l'état d'oxyde après calcination :

|         | I.    | II.  | III.  | Théorie<br>pour $\text{Ni}^2\text{B}$ . |
|---------|-------|------|-------|-----------------------------------------|
| B.....  | 8,2   | 8,32 | 8,4   | 8,5                                     |
| Ni..... | 91,65 | 91,7 | 91,55 | 91,5                                    |

Les nombres trouvés pour le nickel sont un peu forts, à cause des difficultés du lavage de l'oxyde précipité par la potasse.

Le borure  $\text{Ni}^2\text{B}$ , dont la densité est de 8 à  $20^\circ$ , est attaqué vivement par l'acide azotique et s'oxyde légèrement à l'air humide.

*Autres composés du nickel et du bore.* — L'étude métallographique des fontes de nickel et de bore contenant plus de 8 pour 100 de ce dernier élément n'a pas été poursuivie. Un seul alliage, à 11,2 pour 100 de bore, a été examiné : ni l'acide azotique dissous dans l'alcool amylique, ni l'attaque par électrolyse dans une solution de chlorure de nickel, ne différencient deux constituants; on a observé seulement des taches irrégulières avec des contours dégradés. Comme la teneur de 11,2 pour 100 en bore de cette fonte d'apparence homogène est très voisine de celle qui correspondrait au composé défini  $\text{Ni}^2\text{B}^3$  (11,1 pour 100 B), il pourrait exister un borure de nickel répondant à cette formule.

*Borure  $\text{NiB}$ .* — Ce composé, dont l'étude n'a pas été reprise, a été étudié par H. Moissan <sup>(1)</sup>. Il contient 15,78 pour 100 de bore.

*Borure  $\text{NiB}^2$ .* — On peut répéter, pour les fontes de nickel contenant plus de 20 pour 100 de bore, ce qui a été dit pour celles de cobalt : elles sont plus fusibles que les alliages analogues préparés avec le fer et dissolvent moins de borure de carbone. Il n'a pas été possible de

(<sup>1</sup>) H. MOISSAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. IX, 1896, p. 272; *Comptes rendus*, t. CXXII, 1896, p. 424.

fondre des mélanges contenant plus de 26 pour 100 de bore; il est probable qu'il existe un composé  $\text{NiB}^2$  (27,2 pour 100 B) au-dessus duquel la courbe de fusibilité des alliages de nickel et de bore s'élève très rapidement.

## CHAPITRE IV.

### Manganèse et bore.

#### I. HISTORIQUE.

MM. Troost et Hautefeuille <sup>(1)</sup> ont préparé un borure de manganèse répondant à la formule  $\text{MnB}^2$  en réduisant l'anhydride borique par le carbure de manganèse à la température la plus élevée que puissent donner les fours à vent de laboratoire.

#### II. PRÉPARATION DES ALLIAGES.

On peut obtenir ce composé, ainsi qu'un nouveau borure  $\text{MnB}$ , par la réduction des oxydes du manganèse au moyen du bore. Ce procédé est le seul qui puisse donner des produits exempts de corps étrangers, car il est actuellement impossible de préparer, aussi bien par la méthode aluminothermique que de toute autre manière, du manganèse exempt d'aluminium, de silicium ou de carbone.

A la température du ramollissement de la porcelaine, on obtient difficilement une masse métallique fondue; la préparation est, au contraire, très facile au four électrique.

Le mélange fortement comprimé de l'un des oxydes du manganèse avec du bore en proportions variables est placé

---

<sup>(1)</sup> TROOST et HAUTEFEUILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5<sup>e</sup> série, t. IX, 1876, p. 56.

sur une nacelle de charbon dans un four à tube chauffé par un courant de 400 ampères sous 100 volts.

On retire la nacelle, après une ou deux minutes, suivant la quantité de bore ajoutée à l'oxyde, aussitôt que la masse a fondu et que le manganèse commence à se volatiliser.

Dans un four à creuset, la volatilité du manganèse rend l'opération irrégulière, quelque soin qu'on apporte à régler la durée et l'intensité de la chauffe.

Les fontes obtenues lorsque l'oxyde de manganèse est en excès par rapport au bore peuvent renfermer jusqu'à 97 pour 100 de métal. Dans ces conditions, elles se laissent limer facilement.

Jusqu'à une teneur de 20 pour 100 environ en bore, elles ne mouillent pas le charbon de la nacelle et se rassemblent en globules métalliques faciles à détacher, ne contenant pas de carbone.

Lorsque leur teneur en bore s'élève au-dessus de ce chiffre, elles deviennent bien plus difficilement fusibles; le carbone entre en réaction et se retrouve en petite quantité dans la fonte, mais seulement sous forme de borure de carbone.

Il n'a pas été possible d'obtenir des fontes contenant plus de 28 pour 100 de bore. Lorsqu'on chauffe des fontes présentant cette composition au milieu d'une brasque de bore, dans un creuset de magnésie, au four électrique à arc, on ne parvient pas à augmenter leur teneur en bore; il se forme seulement du borure de carbone et de l'azoture de bore, par suite de la combinaison du bore avec les vapeurs de carbone et avec l'azote de l'air, et de la réduction par le bore de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone.

Toutes ces fontes sont très cassantes et faciles à pulvériser; elles présentent une cassure cristalline et contiennent souvent des géodes tapissées de cristaux en aiguilles.

Elles possèdent des propriétés magnétiques intéressantes qui ont été signalées par M. Wedekind <sup>(1)</sup> après la découverte des alliages magnétiques de manganèse et d'aluminium par Heusler <sup>(2)</sup>. Ces propriétés ont fait l'objet d'une étude particulière <sup>(3)</sup> : la perméabilité des alliages de manganèse et de bore, d'abord presque nulle, croît avec la teneur en bore, passe par un maximum pour une composition correspondant à MnB et décroît ensuite.

L'examen métallographique de ces fontes très friables et oxydables par l'eau n'a pas été fait. Les fontes borées de manganèse sont attaquées à froid lentement par l'eau et vivement par les acides chlorhydrique et sulfurique étendus : celles qui contiennent moins de 15 à 16 pour 100 de bore peuvent être entièrement dissoutes si on laisse l'attaque se prolonger, mais elles commencent par se désagréger ; de petits cristaux prismatiques se détachent de la masse et tombent au fond du vase ; comme l'acide les attaque aussi, on les sépare de temps à autre par des lévigations et on les sèche rapidement par des lavages à l'alcool et à l'éther absolus. Les cristaux ainsi isolés constituent le composé défini MnB, ainsi que l'a montré l'analyse chimique (*voir* p. 41).

On obtient également ce composé en chauffant au rouge sombre, dans un courant de chlore, des fontes borées de manganèse porphyrisées contenant de 10 à 15 pour 100 de bore : l'attaque se produit brusquement avec incandescence, mais elle s'arrête aussitôt ; le chlorure de manganèse fondu qui s'est formé protège un résidu constitué par le composé MnB, que des lavages rapides à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther, permettent d'isoler.

Les fontes borées de manganèse qui contiennent plus

---

(1) WEDEKIND, *Zeit. f. Electroch.*, t. XI, 1905, p. 850.

(2) HEUSLER, *Zeit. f. angew. ch.*, t. XVII, 1904, p. 260.

(3) BINET DU JASSONNEIX, *Comptes rendus*, t. CXLII, 1906, p. 1336.

de 16 pour 100 de bore laissent, lorsqu'on les traite par les acides chlorhydrique ou sulfurique étendus, un résidu attaquant seulement par les acides concentrés d'une manière très lente et dont la composition répond à la formule  $MnB^2$  (voir p. 41).

L'attaque de ces fontes dans le chlore commence seulement au rouge vif; elle ne s'arrête pas nettement, et le résidu, après lavage à l'eau, à l'alcool et à l'éther, ne présente pas une composition définie. On peut constater qu'il est formé d'un mélange du borure  $MnB$  et du borure  $MnB^2$  : un traitement par l'acide chlorhydrique concentré à froid permet d'isoler ce dernier qui n'est attaqué que lentement, tandis que le composé  $MnB$  se dissout facilement.

Toutes les fontes borées de manganèse sont attaquées très vivement par l'acide azotique étendu ou concentré.

### III. COMPOSÉS DÉFINIS.

*Borure  $MnB$ .* — Le borure de manganèse  $MnB$  se présente en petits cristaux prismatiques allongés dont la surface est légèrement oxydée. Sa densité est de 6,2 à 15°. Réduit en poudre et comparé à de la limaille de fer formée de grains de même grosseur, il présente une perméabilité magnétique qui est sensiblement la moitié de celle du fer. M. Wedekind (1) a étudié ses propriétés magnétiques.

Il s'enflamme au contact du fluor, à la température ordinaire; le chlore l'attaque au rouge clair, lentement, sans incandescence. Chauffé dans l'oxygène, il s'oxyde sans brûler. L'azote et le gaz ammoniac, au-dessus de 1000°, le transforment superficiellement en un composé azoté

---

(1) WEDEKIND, *Zeit. f. Electroch.*, t. XI, 1905, p. 850; *Ber. d. chem. G.*, t. XL, 1907, p. 1259.

pulvérulent d'un blanc grisâtre. Il est attaqué lentement par l'eau froide avec dégagement d'hydrogène et formation d'un dépôt ocreux d'hydrate manganique qui limite bientôt l'action; l'eau, filtrée et limpide, a dissous, dans ces conditions, une petite quantité de borate de manganèse, car elle contient de l'acide borique et se trouble, en laissant déposer des flocons bruns, lorsqu'on la chauffe.

La vapeur d'eau agit de même : le borure est oxydé, et le courant de vapeur entraîne de l'acide borique et de l'hydrogène.

Dans le gaz chlorhydrique, au rouge sombre, le borure donne du chlorure de manganèse, du chlorure de bore et de l'hydrogène.

L'acide chlorhydrique, en solution même étendue, le dissout à froid; l'hydrogène qui se dégage brûle avec une flamme verte, mais il n'entraîne pas de traces pondérables d'hydrogène boré : après un lavage dans une solution de potasse, des combustions eudiométriques ont montré que l'hydrogène était pur, et il n'a pas été possible de déceler du bore dans la solution alcaline. Une expérience plus directe a été faite pour isoler, s'il s'en formait, l'hydrogène boré : une certaine quantité de borure ou de fonte borée a été traitée dans un tube à essai par de l'acide chlorhydrique; le tube était relié à l'appareil décrit par H. Moissan <sup>(1)</sup> pour la préparation et la dessiccation des gaz. Un premier tube à boules, refroidi par le mélange d'acétone et de neige carbonique, a retenu seulement l'eau et l'acide chlorhydrique entraînés par le dégagement d'hydrogène; on n'y a retrouvé aucune trace d'acide borique ou de bore; il ne s'est rien condensé dans un tube à boules placé à la suite du premier et refroidi dans de l'air liquide.

---

(<sup>1</sup>) H. MOISSAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8<sup>e</sup> série, t. VIII, 1906, p. 74.

Le borure de manganèse  $MnB$  est également attaqué par les acides fluorhydrique, sulfurique et azotique étendus et froids. La solution ammoniacale et les solutions alcalines agissent sur lui d'une manière semblable à l'eau.

La soude et la potasse fondues, ainsi que les carbonates et les nitrates alcalins en fusion, l'attaquent avec formation de manganates et de borates.

*Analyse.* — L'analyse de ce composé et des fontes borées de manganèse a été faite de la façon suivante :

Un poids déterminé de borure a été attaqué par l'acide azotique étendu dans l'appareil décrit par H. Moissan pour le dosage du bore. L'acide borique, séparé par distillation avec de l'alcool méthylique, a été dosé par un titrage alcalimétrique suivant la méthode de Jones modifiée par Stock; le manganèse a été pesé à l'état d'oxyde intermédiaire après précipitation à l'état de carbonate. Les résultats obtenus ont été les suivants :

|                   | I.   | II.  | III. | Théorie<br>pour $MnB^\diamond$ |
|-------------------|------|------|------|--------------------------------|
| Mn pour 100.....  | 83,6 | 83,9 | 83,4 | 83,34                          |
| B     »     ..... | 16,0 | 15,8 | 16,4 | 16,66                          |

*Borure  $MnB^2$ .* — Ce composé, préparé et étudié antérieurement par Troost et Hautefeuille, a été retrouvé dans le résidu du traitement par l'acide chlorhydrique concentré des fontes de manganèse riches en bore. Il n'est pas attaqué par l'eau ni par les acides étendus, ce qui le distingue du composé  $MnB$ . Il n'est pas magnétique <sup>(1)</sup>. La perméabilité magnétique que M. Wedekind lui avait attribuée provenait d'une petite quantité du composé  $MnB$  qui n'avait pas été séparée.

*Analyse.* — L'analyse de ce composé a été faite de la même manière que celle du borure  $MnB$ ; des fontes contenant respectivement 21, 24,5 et 27,9 pour 100 de bore

(1) BINET DU JASSONNEIX, *Comptes rendus*, t. CXLII, 1906, p. 1336.

ont laissé dans l'acide chlorhydrique concentré des résidus dont la composition était la suivante :

|         | I.    | II.  | III.  | Théorie<br>pour $MnB^2$ . |
|---------|-------|------|-------|---------------------------|
| B.....  | 28,45 | 28,4 | 28,6  | 28,6                      |
| Mn..... | 71,5  | 71,4 | 71,45 | 71,4                      |

Une petite quantité de borure de carbone contenue dans ces produits a été pesée sur filtre taré et son poids a été retranché de la prise d'essai.

Après la publication des recherches précédentes <sup>(1)</sup> relatives à la préparation et aux propriétés du borure de manganèse  $MnB$ , M. Wedekind <sup>(2)</sup> a décrit la préparation des deux borures déjà connus par le procédé aluminothermique de Goldschmidt.

## CHAPITRE V.

### Chrome et bore.

#### I. HISTORIQUE.

H. Moissan <sup>(3)</sup> a indiqué qu'en chauffant au four électrique du chrome avec du bore dans un creuset de charbon, on obtenait un produit très dur, peu attaquant par les acides.

MM. Tucker et Moody <sup>(4)</sup>, en répétant cette expérience, ont préparé une fonte à cassure conchoïdale dans laquelle ils ont trouvé 82 pour 100 de chrome. Cette fonte était faiblement attaquée par les acides. Ils ont admis qu'elle constituait le borure défini  $CrB$ , qui contient 82 pour 100 de métal.

<sup>(1)</sup> BINET DU JASSONNEIX, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, 1904, p. 1209.

<sup>(2)</sup> WEDEKIND, *Ber. d. chem. Gesell.*, t. XXXVIII, 1905, p. 1228.

<sup>(3)</sup> H. MOISSAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. VIII, 1896, p. 565.

<sup>(4)</sup> TUCKER et MOODY, *Chem. Soc.*, t. LXXXI, 1902, p. 14.

Enfin, MM. Wedekind et Fetzner (1) ont indiqué sommairement qu'ils avaient obtenu le composé  $\text{CrB}$  bien cristallisé par le procédé aluminothermique. D'après ces auteurs, ce composé présenterait une grande résistance aux agents chimiques.

## II. PRÉPARATION ET ÉTUDE DES ALLIAGES DE CHROME ET DE BORE.

*Réduction de l'oxyde de chrome par le bore.* — Il était intéressant de préparer des fontes de chrome contenant une proportion croissante de bore dans des conditions permettant d'éviter leur carburation. Le meilleur procédé pour cela consiste dans la réduction de l'oxyde de chrome par le bore. Il est en effet difficile d'obtenir le métal à l'état de pureté, en particulier par la méthode de Goldschmidt : des essais de combinaison directe avec le bore d'un chrome contenant 0,7 pour 100 de silicium et 1,2 d'aluminium ont donné des alliages nettement plus fusibles que ceux obtenus par la réduction de l'oxyde.

La réduction de l'oxyde de chrome par le bore se fait difficilement dans un four à vent chauffé au charbon de cornue : le mélange comprimé d'oxyde et de bore, placé dans un creuset de chaux vive, prend une apparence métallique, mais sans fondre. Il reste friable, et, après attaque par l'acide chlorhydrique étendu et froid, il laisse un résidu composé d'oxyde non réduit, de bore, d'azote de bore et d'un peu de borure de carbone. La solution chlorhydrique contient de l'acide borique.

Au four électrique, dans des creusets ou des nacelles de charbon, on obtient facilement un produit métallique fondu soit par la réduction simultanée de l'oxyde de chrome et de l'anhydride borique par le charbon, soit en réduisant l'oxyde de chrome par le bore. Les fontes ainsi

---

(1) WEDEKIND et FETZER, *Chem. Zeit.*, t. XXIX, n° 98, 1905, p. 1274.

préparées présentent souvent une structure cristalline; elles contiennent quelquefois des géodes remplies d'aiguilles prismatiques, mais elles sont toujours fortement carburées. Lorsqu'on les traite, après porphyrisation, par l'acide chlorhydrique étendu et froid, elles laissent un résidu constitué en grande partie par des fragments cristallins de carbures de chrome et qui ne contient pas de bore.

En opérant dans des creusets ou des nacelles de magnésie sur un mélange comprimé d'oxyde et de bore pur, il est possible de préparer des fontes non carburées, entièrement attaquables par l'acide chlorhydrique.

Lorsque le bore est en proportion exactement suffisante pour la réduction de l'oxyde, on obtient, après 1 minute et demie ou 2 minutes de chauffe, avec un courant de 400 ampères sous 100 volts, des fontes qui contiennent environ 95 pour 100 de métal. Des essais d'affinage avec de l'oxyde ont permis de préparer un alliage à 2,8 pour 100 de bore, mais il n'a pas été possible d'éliminer complètement ce métalloïde.

En augmentant la proportion de bore dans le mélange chauffé, on obtient, en prolongeant le courant pendant 2 minutes et demie à 3 minutes, des fontes qui peuvent contenir jusqu'à 17 pour 100 de bore.

Enfin, lorsque le bore est en grand excès par rapport à l'oxyde, on obtient seulement, dans les conditions précédentes, une masse métallique friable qui contient, avec du bore non combiné, un peu de borure de carbone formé par la réduction des gaz carbonés du four. Pour obtenir la fusion, il faut porter l'intensité du courant à 500 ampères pendant 3 ou 4 minutes.

Les fontes ainsi obtenues présentent une composition voisine de celle qui correspondrait au composé défini  $\text{CrB}$  (17,4 pour 100 de bore, 82,6 pour 100 de chrome); elles ont dissous une petite quantité de borure de carbone

qu'elles laissent comme résidu dans l'acide chlorhydrique.

Dans une première série d'expériences <sup>(1)</sup>, il avait semblé que le composé CrB constituait la limite de combinaison du bore avec le chrome; à la suite de recherches analogues sur le fer, le nickel et le cobalt, ces expériences ont été reprises en chauffant les fontes de chrome d'une teneur en bore voisine de 17 pour 100 au milieu d'une brasque de bore comprimé. Avec un courant de 600 ampères prolongé pendant 4 minutes, il a été possible d'obtenir des produits fondus contenant jusqu'à 26,7 pour 100 de bore. Il est probable, comme dans le cas du fer, que la courbe de fusibilité de ces alliages présente, lorsque la teneur en bore augmente, une branche rapidement croissante. La volatilité du bore à haute température et sa combinaison avec le carbone ne permettent pas de pousser plus loin ces recherches dans le four électrique à arc.

*Action du chlorure de bore sur le chrome.* — Le chrome pur dans un état de grande division, préparé par dissolution dans le cuivre <sup>(2)</sup>, chauffé vers 1100° dans un courant de vapeurs de chlorure de bore entraînées par de l'hydrogène, fixe du bore et donne un alliage dont la composition est très voisine de celle du composé défini CrB.

*Étude des alliages.* — Les fontes de chrome et de bore sont attaquées par les acides fluorhydrique, chlorhydrique et sulfurique, avec formation d'acide borique, plus vivement à chaud qu'à froid; elles se dissolvent sans résidu lorsqu'elles ne contiennent pas de borure de carbone.

L'acide azotique concentré et chaud est sans action sur elles, ainsi que les solutions alcalines. Le chlore les attaque

<sup>(1)</sup> BINET DU JASSONNEIX, *Comptes rendus*, t. CXLIII, 1906, p. 897 et 1149.

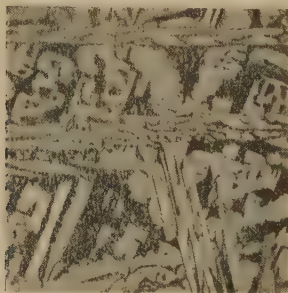
<sup>(2)</sup> BINET DU JASSONNEIX, *Comptes rendus*, t. CXLV, 1907, p. 915; *Bull. Soc. chim.*, 4<sup>e</sup> série, t. I, 1907, p. 820.

au-dessous du rouge, avec incandescence lorsqu'elles sont porphyrisées; l'action n'est jamais complète; il se forme un mélange de protochlorure et de sesquichlorure de chrome qui protège le résidu. Ce dernier peut être facilement isolé par un lavage à l'eau, la présence du protochlorure rendant soluble le chlorure chromique.

Le gaz chlorhydrique les attaque dans les mêmes conditions, mais sans incandescence; il se dégage de l'hydrogène et il ne se forme que du protochlorure de chrome. Elles sont oxydées avec une vive incandescence par les alcalis ou les carbonates alcalins fondus.

L'examen métallographique de ces fontes n'a pu être fait d'une manière complète. Les mélanges d'oxyde et de bore, même après compression, occupent un volume considérable qui ne permet pas d'obtenir en une seule opération plus de 15<sup>g</sup> à 20<sup>g</sup> de fonte dans les creusets de ma-

Fig. 11.



gnésie employés. Les produits obtenus dans plusieurs préparations ont souvent été refondus ensemble dans des nacelles de magnésie au four électrique à tube et ont subi un refroidissement très brusque.

Les lingots sur lesquels des surfaces polies ont pu être faites présentent des cavités et des fissures nombreuses. Un polissage en bas-relief, suivi d'un polissage-attaque

avec une solution très étendue d'acide chlorhydrique, a donné des apparences de différenciation dues à des inégalités d'éclairement qui n'ont pu être confirmées par des méthodes de coloration. L'attaque par électrolyse dans une solution de chlorure chromique a permis de différencier deux milieux dans des fontes à 2,8 pour 100 (*fig. 11*) et 7 pour 100 de bore (*fig. 12*), mais ce pro-

Fig. 12.



cédé n'a pas donné de résultats nets pour les alliages d'une teneur plus élevée.

Les fontes contenant environ 7 pour 100 de bore possèdent une structure cristalline très nette; elles paraissent formées de lamelles et leur cassure présente de larges faces planes. Au-dessus de cette teneur, l'aspect cristallin disparaît et le grain des fontes devient très fin; on ne trouve jamais de cristaux apparents dans leur masse.

*Analyse.* — Un poids déterminé de fonte porphyrisée est attaqué dans un creuset de platine par le mélange des carbonates alcalins additionné d'un peu d'azotate de potassium. La masse refroidie est reprise par l'eau et la so-

lution est introduite dans le ballon de l'appareil de H. Moissan pour le dosage du bore. Après évaporation à sec et traitement par l'acide chlorhydrique, l'acide borique mis en liberté est séparé par distillation avec de l'alcool méthylique, puis dosé par la méthode volumétrique de Stock. Le chrome est dosé à l'état d'oxyde après précipitation par l'ammoniaque.

Ce procédé d'attaque ne doit être employé que lorsque l'étude préalable de la fonte a montré qu'elle ne contenait pas de borure de carbone. Lorsqu'elle en contient, l'attaque doit être faite par l'acide chlorhydrique au  $\frac{4}{5}$ , à chaud, dans une fiole munie d'un réfrigérant ascendant pour éviter les pertes d'acide borique. Le borure de carbone recueilli sur un filtre taré est déduit de la prise d'essai.

### III. COMPOSÉS DÉFINIS DU CHROME AVEC LE BORE.

Les procédés de recherche purement chimiques ont donné les indications suivantes :

Lorsqu'on soumet à des traitements par l'acide chlorhydrique étendu des fontes porphyrisées contenant jusqu'à 12 pour 100 environ de bore, l'attaque se poursuit jusqu'à dissolution complète; on constate au cours de celle-ci que le résidu contient moins de bore que la fonte initiale.

L'action du gaz chlorhydrique au-dessous du rouge sombre est inverse de celle de la solution : le résidu de l'attaque est plus riche en bore que le produit dont on est parti.

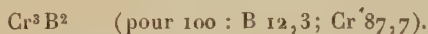
Il semble donc exister dans ces fontes deux constituants inégalement attaquables dont l'un contient plus de bore que l'autre.

Par analogie avec le fer, le nickel et le cobalt, on aurait pu s'attendre à rencontrer un composé défini renfermant

9,7 pour 100 de bore et correspondant à la formule  $\text{Cr}^2\text{B}$ , mais plusieurs fontes d'une composition voisine de celle-ci ont laissé dans le traitement par le gaz chlorhydrique un résidu contenant environ 12 pour 100 de bore. Le Tableau suivant indique les résultats obtenus :

| Fonte primitive.<br>B pour 100. | Après<br>premier traitement<br>par HCl gazeux. | Après<br>deuxième traitement. |              |
|---------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------|--------------|
|                                 | B pour 100.                                    | B pour 100.                   | Cr pour 100. |
| 7,8                             | 10,9                                           | 11,9                          | 87,3         |
| 10,3                            | 11,7                                           | 12,1                          | 87,4         |
| 10,7                            | 12,2                                           | 12,2                          | 87,7         |
| 10,7                            | 12,0                                           | 12,2                          | 87,5         |
| 10,9                            | 11,9                                           | 12,4                          | »            |
| 11,6                            | 12,1                                           | 12,6                          | 87,2         |

Les produits obtenus après le deuxième traitement par le gaz chlorhydrique ont été refondus dans une nacelle de magnésie au four électrique; un fragment du lingot obtenu, qui renfermait 12,15 pour 100 de bore, a été porphyrisé et chauffé de nouveau dans un courant de gaz chlorhydrique : le résidu présentait la même composition. A défaut de vérifications directes par l'examen des surfaces polies et des courbes de fusibilité, ce produit a été considéré comme un composé défini répondant à la formule



*Propriétés du borure  $\text{Cr}^3\text{B}^2$ .* — Sa densité est de 6,7 à 15°. Chauffé légèrement, il brûle dans le fluor; le chlore l'attaque avec incandescence au-dessous du rouge, et le gaz chlorhydrique sans incandescence au rouge naissant. L'action du brome est beaucoup moins vive et celle de la vapeur d'iode tout à fait superficielle au rouge.

Dans l'air ou l'oxygène à haute température, il se recouvre d'une couche vitreuse mince de borate. Le soufre, à l'ébullition, l'attaque sans incandescence; après distil-

lation de l'excès de soufre, il reste une poudre d'un noir marron formée de sulfure de bore, que l'eau attaque vivement avec dégagement d'hydrogène sulfuré et d'un mélange de sulfures de chrome attaquables par l'acide azotique avec du borure inaltéré. L'azote est sans action sur lui au rouge blanc. Les acides fluorhydrique, chlorhydrique et sulfurique, concentrés ou étendus, le dissolvent entièrement à chaud. L'acide azotique et les solutions alcalines ne l'attaquent pas. Il est oxydé avec incandescence par les alcalis et les carbonates alcalins fondus.

Les fontes de chrome dont la teneur en bore dépasse 13 pour 100 laissent, après un traitement par le chlore ou le gaz chlorhydrique, un résidu qui contient plus de bore que la fonte initiale, et dont la composition, sensiblement constante, correspond au composé  $\text{CrB}$ . Le Tableau suivant indique les résultats obtenus dans ces attaques :

| Fonte<br>initiale. | Après traitement<br>par $\text{HCl}$ gazeux. |              | Après traitement<br>par $\text{Cl}$ . |              |
|--------------------|----------------------------------------------|--------------|---------------------------------------|--------------|
|                    | B pour 100.                                  | Cr pour 100. | B pour 100.                           | Cr pour 100. |
| 13,8               | »                                            |              | 17,1                                  | 82,4         |
| 15,0               | 16,3                                         |              | 17,3                                  | 82,5         |
| 15,4               | »                                            |              | 17,2                                  | 82,5         |
| 15,8               | 16,9                                         | 82,7         | »                                     | »            |

Le produit ainsi obtenu paraît constituer le borure défini  $\text{CrB}$  (B, 17,4 pour 100; Cr, 82,6 pour 100).

On obtient encore directement un alliage présentant une composition très voisine de celle qui correspond à  $\text{CrB}$  (16,9 pour 100 au lieu de 17,4) en chauffant, vers  $1100^\circ$ , du chrome très divisé, dans un courant de chlorure de bore entraîné par de l'hydrogène.

*Propriétés du borure  $\text{CrB}$ .* — Sa densité est de 6,1 à  $15^\circ$ . Ses propriétés chimiques sont très voisines de celles du borure  $\text{Cr}^3\text{B}^2$ , mais, en général, il est plus facilement attaqué. Il prend feu à froid dans le fluor; le soufre à

l'ébullition le transforme complètement en sulfure de bore et sulfures de chrome; dans l'azote au rouge blanc, il se transforme superficiellement, en foisonnant, en un corps d'un noir grisâtre qui dégage de l'ammoniac sous l'action de la potasse fondue. Enfin, il est attaqué à froid par les acides chlorhydrique, fluorhydrique et sulfurique, même étendus.

L'existence de ce composé ainsi que celle du borure  $\text{Cr}^3\text{B}^2$  ne peuvent être affirmées avec certitude tant qu'un nouvel examen métallographique des fontes et la détermination de leur courbe de fusibilité n'auront pas confirmé les résultats indiqués précédemment.

#### IV. ESSAIS DE DISSOLUTION DES ALLIAGES DE CHROME ET DE BORE DANS LE CUIVRE, DANS LE FER ET DANS L'ALUMINIUM.

*Dissolution dans le cuivre.* — H. Moissan (1) a signalé une légère solubilité dans le cuivre du chrome préparé au four électrique. En chauffant une fonte de chrome borée, à haute température, en présence d'une grande masse de cuivre, on pouvait espérer que ce dernier dissoudrait l'excès de chrome non combiné au bore et qu'on pourrait obtenir, à l'état cristallisé, les combinaisons de ce métal avec le bore; la séparation devait être facile par l'action de l'acide azotique qui dissout le cuivre et n'attaque pas les alliages du chrome avec le bore. L'expérience a donné des résultats tout différents.

Des fontes de chrome, renfermant 10 à 15 pour 100 de bore, ont été chauffées au four électrique dans des creusets de magnésie en présence d'un grand excès de cuivre et maintenues pendant 3 ou 4 minutes à la température d'ébullition de ce métal. L'examen au microscope d'une surface polie dans le culot obtenu a montré que la masse n'était pas homogène; on distinguait, au milieu de la co-

---

(1) H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXIX, 1894, p. 185.

loration rouge du cuivre, un métal blanc brillant disséminé sous la forme de filaments très ténus ou rassemblé en cristallites dont l'aspect rappelait celui des cristaux de neige.

La masse a été dissoute dans l'acide azotique; la solution d'azotate de cuivre obtenue ne renfermait qu'une très petite quantité d'azotate de chrome et ne contenait pas d'acide borique; le résidu, après des lavages convenables et un séchage à l'étuve, présentait l'apparence d'une mousse brillante constituée par des filaments très fins, enchevêtrés, et par des cristallites groupées en étoile ou en feuilles de fougère. Il était constitué par du chrome pur, mélangé d'une petite quantité d'oxyde de chrome fondu<sup>(1)</sup>.

Les combinaisons du chrome et du bore, en présence du cuivre, sont dissociées, à la température d'ébullition de ce métal, dans le four électrique; le bore, qui ne donne avec le cuivre, ainsi qu'on le verra plus loin, ni combinaison ni dissolution, est éliminé par volatilisation ou oxydation, et le chrome dissous se sépare, pendant le refroidissement, en restant dans un état de très grande division.

Ces expériences ont été reprises, à des températures moins élevées, dans un four à vent chauffé au charbon de cornue, mais où l'on n'obtenait pas la fusion des alliages de chrome et de bore. Les fontes de chrome et le cuivre étaient placés dans un creuset de magnésie renfermé lui-même, au milieu d'une brasque de magnésie, dans un creuset de Doulton.

Après plusieurs heures de chauffe au rouge blanc, on constate que les fontes borées de chrome n'ont pas changé d'aspect et que le cuivre n'a dissous que des quantités très faibles de chrome.

---

(<sup>1</sup>) BINET DU JASSONNEIX, *Comptes rendus*, t. CXLV, 1907, p. 915; *Bull. Soc. chim.*, 4<sup>e</sup> série, t. I, 1907, p. 820.

Par contre, dans les mêmes conditions, le chrome obtenu par le procédé aluminothermique, et qui contient un peu de silicium et d'aluminium, fond et se dissout facilement dans le cuivre.

*Dissolution dans le fer.* — En chauffant au four électrique dans des creusets de magnésie un alliage de chrome et de bore avec du fer et du bore, on obtient des alliages complexes que les acides n'attaquent que très incomplètement et dans lesquels il n'a pas été possible d'isoler des composés définis du bore et du chrome.

*Dissolution dans l'aluminium.* — Les alliages de bore et de chrome sont dissociés par l'aluminium au four électrique; il se forme du borure d'aluminium  $AlB^2$ , qui reste, après dissolution de l'excès d'aluminium dans la soude, mélangé avec un résidu très complexe. Après traitement par l'acide azotique qui dissout le borure d'aluminium, la partie restante ne contient pas de bore.

## CHAPITRE VI.

### Molybdène et bore.

#### HISTORIQUE. — PRÉPARATION ET ÉTUDE DES ALLIAGES.

H. Moissan (<sup>1</sup>), en chauffant au four électrique dans un creuset de charbon le molybdène avec du bore amorphe pur, a obtenu une fonte blanche très dure dans laquelle se trouvaient des géodes tapissées de cristaux prismatiques.

MM. Tucker et Moody (<sup>2</sup>), en réduisant l'oxyde de molybdène par le charbon au four électrique, et en chauffant dans les mêmes conditions le métal obtenu avec du bore, ont préparé une fonte à cassure cristalline contenant

(<sup>1</sup>) H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXX, 1895, p. 1320.

(<sup>2</sup>) TUCKER et MOODY, *J. chem. Soc.*, t. LXXXI, 1902, p. 14.

86 pour 100 de molybdène. Ils ont admis l'existence du composé défini  $\text{Mo}^3\text{B}^4$  qui contiendrait 86,7 pour 100 de molybdène et 13,3 pour 100 de bore.

Le molybdène fondu au four électrique attaque vivement les creusets de charbon, et les fontes préparées dans les conditions précédentes, toujours carburées, peuvent devoir leur aspect cristallin à la présence des carbures  $\text{Mo}^2\text{C}$  et  $\text{MoC}$  dont l'un contient 88 pour 100 de molybdène.

Si l'on évite tout contact du molybdène avec le charbon, en opérant dans des creusets ou des nacelles de magnésie, on obtient des résultats différents des précédents, soit par la réduction du bioxyde, soit par la combinaison directe du bore et du molybdène pur.

On peut ainsi préparer avec des courants variant de 400 à 500 ampères sous 100 volts, en 2 ou 3 minutes, le molybdène pur, malléable, ou des fontes non carburées contenant jusqu'à 20 pour 100 environ de bore. Pour dépasser cette teneur, l'intensité du courant doit être portée jusqu'à 500 et 600 ampères pendant 4 ou 5 minutes; mais, à la température élevée qu'on obtient ainsi, l'atmosphère du four, riche en oxyde de carbone et en anhydride carbonique, agit sur le bore en excès; il se forme du borure de carbone qu'on retrouve dissous dans les fontes, et de l'acide borique qui facilite la fusion des creusets de magnésie.

L'aspect et les propriétés des fontes obtenues varient progressivement avec leur teneur en bore. Le molybdène pur fondu est malléable et possède une densité de 9; les fontes contenant jusqu'à 20 pour 100 de bore sont blanches et cassantes; leur densité s'abaisse jusqu'à 6,5 et les plus dures d'entre elles rayent le quartz. Au-dessus de 20 pour 100, les fontes perdent progressivement leur apparence métallique; elles prennent un aspect ardoisé avec une couleur gris bleuâtre; leur densité s'abaisse et

leur dureté s'élève jusqu'à rayer la topaze, mais non le rubis. Il a été possible de préparer une fonte contenant 45 pour 100 de bore dont la densité n'est plus que de 3,3 et qui avait dissous 15,8 pour 100 de borure de carbone. Cette teneur n'a pu être dépassée, la formation de borure de carbone et la fusion du creuset ne permettant pas d'atteindre la fusion de mélanges contenant davantage de bore.

Toutes les fontes ainsi obtenues paraissent homogènes à l'œil nu; leur cassure, à grain très fin, est quelquefois conchoïdale; dans aucune préparation, on n'a rencontré de cristaux apparents; elles ne contiennent ni graphite, ni carbone combiné autrement que sous forme de borure de carbone.

Elles ne sont attaquées ni par l'acide chlorhydrique concentré ou étendu, à chaud ou à froid, ni par les solutions alcalines. L'acide azotique étendu les dissout lentement à froid, rapidement à chaud; l'acide concentré les attaque vivement à froid. Elles sont oxydées par les alcalis et les nitrates alcalins fondus.

*Analyse.* — Un poids déterminé de la fonte concassée est dissous dans l'acide azotique au  $\frac{4}{5}$ ; le résidu de borure de carbone, lorsqu'il y en a, est pesé sur filtre taré; l'acide borique est séparé par distillation avec de l'alcool méthylique, puis dosé par la méthode volumétrique de Stock. L'acide molybdique redissous dans l'ammoniaque est précipité par l'acétate de plomb en solution acétique; le molybdate de plomb est calciné et pesé.

Les résultats obtenus pour quelques-unes de ces fontes ont été les suivants :

| Densité<br>à 17°. | Résidu<br>de borure<br>de carbone<br>pour 100 de la<br>prise d'essai. | Dédution faite<br>du borure de carbone. |             |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------|
|                   |                                                                       | M pour 100.                             | B pour 100. |
| 8,9               | 0,9                                                                   | 94,6                                    | 5,3         |
| 8,1               | 0                                                                     | 91,25                                   | 8,7         |
| 7,2               | 1,9                                                                   | 82,5                                    | 17,2        |
| 5,9               | 4,8                                                                   | 76,9                                    | 22,5        |
| 4,6               | 9,5                                                                   | »                                       | 30,4        |
| 3,3               | 15,8                                                                  | 54,2                                    | 45,6        |

Aucun composé défini, en cristaux apparents, n'a été isolé dans cette étude.

## CHAPITRE VII.

### Aluminium et bore.

#### I. HISTORIQUE.

H. Sainte-Claire Deville et Wöhler <sup>(1)</sup> avaient obtenu, dans la réduction de l'anhydride borique par l'aluminium et dans l'action du chlorure de bore sur ce métal, des cristaux en lamelles hexagonales, opaques, à reflet cuivré, inattaquables par l'acide chlorhydrique et lentement solubles dans l'acide azotique. Ce composé, auquel ils avaient donné le nom de *bore graphitoïde*, contient seulement du bore et de l'aluminium, et constitue le borure défini  $AlB^2$  (Al, 55,1 pour 100; B, 44,9 pour 100).

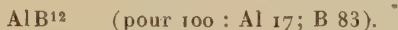
A la température de fusion du nickel, dans des creusets en charbon de cornue, ils obtinrent des cristaux d'aspect variable, tantôt en lames noires et presque opaques, d'une coloration rouge sous une faible épaisseur, dans lesquels ils trouvèrent seulement 2,4 pour 100 de carbone, tantôt en octaèdres, ou en prismes quadratiques

---

<sup>(1)</sup> H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et WÖHLER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LII, 1858, p. 63.

terminés par des pointements octaédriques, dont la couleur variait depuis le grenat foncé et le brun marron jusqu'au jaune de miel presque incolore. Ils donnèrent le nom de *bore adamantin* à ces derniers cristaux, qui contenaient à la fois du carbone et de l'aluminium combinés avec le bore.

Hampe <sup>(1)</sup>, en reprenant l'étude de la réduction de l'anhydride borique par l'aluminium, dans des creusets de terre réfractaire, reproduisit les cristaux lamellaires noirs de Sainte-Claire Deville et Wöhler, et constata qu'ils ne renfermaient pas de carbone, mais seulement 17 pour 100 d'aluminium. Leur composition répondait à la formule



Quant aux octaèdres quadratiques jaunes ou bruns, qui contenaient à la fois du carbone et de l'aluminium, Hampe les regarda comme une espèce chimique définie dont la composition pouvait être représentée par la formule



Dans tous ces corps, le bore a été dosé par différence après attaque de la substance dans un courant de chlore, combustion du carbone résiduel et dosage du chlorure d'aluminium volatilisé.

Joly <sup>(2)</sup> remarqua que les octaèdres quadratiques jaunes et transparents se dissolvaient dans l'acide azotique sans résidu sensible, tandis que les cristaux bruns ou noirs, obtenus à température très élevée, laissaient un résidu noir cristallisé. Il découvrit ainsi le borure de carbone  $\text{B}^6\text{C}$ , que H. Moissan <sup>(3)</sup> reproduisit plus tard en grande quantité au four électrique.

(1) HAMPE, *Lieb. Ann.*, t. CLXXXIII, 1876, p. 75.

(2) JOLY, *Comptes rendus*, t. XCVII, 1883, p. 456.

(3) H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXVIII, 1894, p. 556.

## II. ÉTUDE DE LA COMBINAISON DIRECTE DU BORE AVEC L'ALUMINIUM.

Lorsqu'on chauffe à  $600^{\circ}$  pendant 24 heures un cylindre d'aluminium comprimé sur du bore dans un petit creuset de fer, on ne constate, à la surface de l'aluminium, aucune action du bore sur le métal.

A une température voisine de  $700^{\circ}$ , on peut maintenir de l'aluminium fondu sur du bore, dans un courant d'hydrogène, sans qu'il y ait réaction : l'aluminium se dissout dans l'acide chlorhydrique sans résidu et sans formation d'acide borique. Il est possible que le contact imparfait du métal, toujours oxydé superficiellement avec le bore, ait empêché la combinaison de se produire.

A  $1300^{\circ}$ , dans un courant d'hydrogène, la combinaison se fait au contraire avec facilité. Si l'on chauffe, dans une nacelle de magnésie, un fragment d'aluminium sur une brasque de bore, celui-ci disparaît en grande partie ; l'aluminium se boursoufle et, dans sa masse, on trouve des cristaux du borure  $AlB^2$  en lamelles hexagonales, de couleur cuivrée, en même temps que des cristaux octaédriques brun marron très durs dont la proportion paraît augmenter avec la durée de la chauffe et la proportion de bore.

En traitant le lingot d'aluminium par l'acide chlorhydrique, on isole les deux variétés de cristaux qu'on peut séparer l'une de l'autre par des lévigations, les lamelles hexagonales flottant facilement sur l'eau.

Lorsqu'on chauffe dans les mêmes conditions un mélange comprimé de bore ( $3^e$ ) et d'aluminium porphyrisé ( $15^e$ ), on obtient une masse d'apparence métallique dans laquelle on ne trouve plus de cristaux du borure  $AlB^2$  en lamelles hexagonales, mais seulement une grande quantité de cristaux octaédriques, pour la plupart très petits. L'action de l'acide chlorhydrique permet de les isoler, et

l'on constate que la solution de chlorure d'aluminium ne contient pas d'acide borique.

D'autre part, si l'on chauffe dans l'hydrogène un mélange comprimé de bore et de borure d'aluminium  $AlB^2$ , on ne parvient pas à le fondre à une température voisine de  $1400^\circ$ , mais chaque lamelle hexagonale de  $AlB^2$  se transforme en une agglomération de petits cristaux octaédriques bruns. On peut séparer ces cristaux de l'excès de bore et du borure  $AlB^2$  non transformé par l'action de l'acide azotique, et, si on les chauffe de nouveau à  $1200^\circ$  avec de l'aluminium, on reforme des lamelles hexagonales de  $AlB^2$ .

La production des cristaux lamellaires hexagonaux de  $AlB^2$  ou des cristaux en forme d'octaèdres quadratiques de couleur jaune ou brune paraît donc liée aux proportions relatives du bore et de l'aluminium en présence plutôt qu'à une élévation plus ou moins grande de la température.

Dans les conditions des expériences précédentes, on ne constate jamais la formation des cristaux opaques, presque noirs, colorés en rouge sous une faible épaisseur, auxquels Hampe avait attribué la formule  $AlB^{12}$ .

Quant aux cristaux octaédriques bruns, ils sont toujours mélangés d'une petite quantité d'alumine provenant de l'aluminium porphyrisé employé; ils contiennent aussi du carbone, introduit en partie par l'aluminium, en partie par les impuretés du bore.

*Analyse.* — Comme l'acide azotique bouillant ne dissout ces cristaux que très lentement, on a dû, pour y rechercher le bore, les attaquer au rouge sombre par le mélange des carbonates alcalins; dans ces conditions, l'alumine qui les accompagne est aussi dissoute.

Le dosage du bore par la méthode volumétrique de Stock, après entraînement de l'acide borique par l'alcool méthylique, a donné des nombres compris entre 66,9 et 79,6 pour 100.

## III. ACTION DU BORE SUR L'ALUMINIUM EN PRÉSENCE DE CARBONE.

Lorsqu'on chauffe de l'aluminium avec un excès de bore, au four électrique à arc, dans des creusets de magnésie, avec un courant de 400 ampères sous 100 volts, pendant 2 ou 3 minutes, on obtient une masse métallique boursoflée, gardant l'apparence de l'aluminium, mais devenue très cassante. En la dissolvant dans l'acide chlorhydrique concentré et froid, il reste un résidu complexe dans lequel on ne retrouve pas de lamelles hexagonales du borure  $AlB^2$ . On y distingue des lamelles déchiquetées transparentes de carbure d'aluminium, qui achèvent de se dissoudre dans l'acide étendu, de l'azoture de bore, de l'alumine, du borure de carbone et des cristaux lamellaires épais, rouges par transparence, dont quelques-uns présentent un contour hexagonal.

Ces cristaux, lourds et sans reflets cuivrés, ne rappellent en rien les lamelles hexagonales très minces, toujours opaques, du borure  $AlB^2$ , et paraissent identiques aux cristaux que Hampe et Joly ont décrits comme étant le borure  $AlB^{12}$ . Les corps qui les accompagnent et dont il a été impossible de les séparer convenablement n'ont pas permis d'en faire l'analyse. La solution chlorhydrique ne contient pas d'acide borique.

Lorsque, au lieu d'opérer dans des creusets de magnésie, on chauffe, au four électrique, de l'aluminium avec du bore ou de l'anhydride borique dans des creusets de charbon, les résultats obtenus sont différents : la dissolution de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique concentré et froid donne de l'hydrogène mélangé d'un peu de méthane, et la solution contient de petites quantités d'acide borique.

Il reste un résidu constitué par du borure de carbone noir, cristallisé, et par des lamelles transparentes, jaune de miel, présentant souvent un contour hexagonal, iden-

tiques en apparence au carbure d'aluminium cristallisé préparé par H. Moissan, mais qui contiennent du bore. Ces lamelles sont attaquées lentement par l'acide chlorhydrique étendu et très vivement par l'acide azotique.

*Analyse.* — Leur analyse n'a pu être faite d'une manière complète. Lorsqu'on les chauffe dans un courant de chlore pour volatiliser le bore et l'aluminium et doser le carbone, une incandescence se produit, la température s'élève et le borure de carbone, dont on ne peut les séparer complètement, est partiellement attaqué.

Lorsqu'on les dissout dans l'acide azotique, le borure de carbone reste comme résidu et peut être pesé sur un filtre taré; dans la dissolution, on dose le bore après entraînement de l'acide borique par l'alcool méthylique, et l'aluminium par calcination du nitrate. Le carbone doit être évalué par différence.

Plusieurs préparations, effectuées dans les mêmes conditions, ont donné les résultats suivants :

| Borure<br>de carbone<br>pour 100<br>de la<br>prise d'essai. | Déduction faite du borure de carbone |             |                                |
|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------|--------------------------------|
|                                                             | Al pour 100.                         | B pour 100. | par différence.<br>C pour 100. |
| 7                                                           | 62,4                                 | 10,5        | 37,1                           |
| 14                                                          | 61,5                                 | 14,9        | 23,6                           |
| 15                                                          | 62,7                                 | 15,7        | 21,6                           |
| 16                                                          | 63,5                                 | 15,2        | 21,3                           |
| 22                                                          | 68,9                                 | 16,8        | 14,3                           |

Le produit étudié ne constitue pas un composé défini. Il est possible que le borure et le carbure d'aluminium, qui cristallisent tous les deux en lamelles hexagonales, forment ensemble des cristaux mixtes à une température élevée.

## CHAPITRE VIII.

## Thorium et bore.

## I. PRÉPARATION DES ALLIAGES.

A une température très élevée, l'oxyde de thorium est réduit par le bore. Dans un four à vent, chauffé au charbon de cornue, le mélange de bore et d'oxyde se transforme en une masse grise pulvérulente, partiellement attaquable par l'acide chlorhydrique, tandis que le bore et l'oxyde ne le sont pas; mais il est impossible d'obtenir une fonte métallique ou des borures définis. Au four électrique, la réduction se fait rapidement, mais la fusion du produit obtenu n'a lieu qu'avec un courant très intense.

Si l'on chauffe au four électrique à tube, dans une nacelle de charbon, un mélange aggloméré en pastilles de thorine et de bore, on obtient en 3 ou 4 minutes, avec un courant de 500 ampères sous 100 volts, un produit non fondu qui conserve encore la forme des pastilles, mais dont la surface et la cassure présentent une apparence entièrement métallique. La fusion n'a lieu que si l'on porte pendant quelques minutes l'intensité du courant à 700 ampères.

Les fontes ainsi préparées paraissent souvent hétérogènes à l'œil nu; elles sont d'une couleur jaune très claire lorsque leur teneur en bore est faible, d'une couleur rouge très vive lorsqu'elles sont plus riches; mais, dans les fontes qui contiennent plus de 12 pour 100 de bore, on distingue simultanément des plages de coloration rouge au milieu de la fonte jaune. Elles présentent aussi, souvent, dans leur masse, des géodes remplies de petits cristaux prismatiques allongés. Les fontes rouges sont très dures; elles rayent le quartz; la partie qui était au

contact de la nacelle de charbon est plus friable et paraît légèrement carburée.

Un fragment de fonte entièrement jaune, contenant environ 8 pour 100 de bore, a été poli : l'attaque de la surface par l'acide chlorhydrique étendu a mis en évidence l'existence dans la masse de cristaux prismatiques. Ces cristaux ont pu être isolés et analysés. Leur composition répond à la formule  $\text{ThB}^4$ .

Une fonte plus riche, contenant environ 17 pour 100 de bore, dans laquelle on distinguait à l'œil nu des plages de coloration rouge, soumise au même examen, présentait une structure très complexe : la fonte rouge et la fonte jaune forment des agrégats irréguliers sans qu'aucune relation paraisse exister entre la solidification de l'une et de l'autre ; en outre, on trouve, disséminés dans la masse, du borure de carbone et quelques cristaux identiques à ceux qui ont été signalés précédemment.

Lorsque la quantité de bore employée est exactement suffisante pour la réduction de l'oxyde, la fonte obtenue contient néanmoins 10 pour 100 environ du métalloïde ; elle laisse, après dissolution dans l'acide azotique, un résidu notable d'oxyde non réduit.

Lorsqu'on augmente la proportion de bore dans le mélange primitif, la fusion devient de plus en plus difficile : une partie du bore se volatilise, une autre se combine avec le carbone, et les fontes ainsi préparées, qui dissolvent une quantité notable de borure de carbone, ne contiennent pas plus de 17 à 18 pour 100 de bore combiné au thorium.

## II. ÉTUDE DES COMPOSÉS DÉFINIS.

*Séparation et propriétés du composé  $\text{ThB}^4$ .* — Les fontes qui ne présentent pas de parties rouges et dont la teneur en bore ne dépasse pas 10 à 12 pour 100 se désa-

grègent lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique étendu à froid. Elles laissent un résidu formé par les cristaux prismatiques qu'on rencontre souvent dans des géodes et que l'examen métallographique a permis de reconnaître dans la masse. Pour séparer complètement ces cristaux des petites quantités de la fonte primitive qu'ils contiennent encore, il est nécessaire de les pulvériser et de leur faire subir un second traitement par l'acide chlorhydrique. Le résidu, lavé et séché, se présente sous l'aspect d'une poudre métallique, de couleur légèrement jaune, dans laquelle on distingue des fragments de cristaux prismatiques brisés. La composition de ce borure répond à la formule  $\text{ThB}^4$ , ainsi que le montrent les analyses suivantes :

*Analyse.* — Un poids connu de borure de thorium est dissous dans l'acide azotique étendu; le léger résidu laissé par l'acide est recueilli sous un filtre taré et retranché de la prise d'essai. Le bore est dosé par un titrage volumétrique de l'acide borique formé, suivant la méthode de Stock, après entraînement par l'alcool méthylique. Le poids du thorium se déduit de celui de l'oxyde après évaporation et calcination du nitrate dans un creuset taré. Différentes préparations ont donné les résultats suivants :

|              | I.   | II.  | III. | IV. | Théorie<br>pour $\text{ThB}^4$<br>( $\text{Th} = 232,5$ ). |
|--------------|------|------|------|-----|------------------------------------------------------------|
| Thorium .... | 83,2 | 83,6 | 83,1 | 84  | 84,1                                                       |
| Bore .....   | 15,8 | 16,1 | 15,9 | »   | 15,9                                                       |

La densité de ce borure de thorium est de 7,5 à 15°. Légèrement chauffé, il s'enflamme dans le fluor; le chlore l'attaque au-dessous du rouge sans incandescence. Chauffé très fortement dans l'oxygène, il s'oxyde superficiellement. Il n'est pas altéré dans un courant d'azote, à une température voisine de 1300°. Le gaz chlorhydrique l'at-

attaque au-dessous du rouge; il se produit du chlorure de bore, du chlorure de thorium légèrement volatil et de l'hydrogène. Il est attaqué lentement par l'acide chlorhydrique concentré à froid, et vivement à chaud. Il ne se dégage pas d'hydrogène boré. L'hydrogène sulfuré est sans action au rouge sombre. L'acide sulfurique étendu ou concentré ne l'attaque qu'à chaud. Au contraire, l'acide azotique le dissout facilement à froid. Projeté dans la potasse fondue, il brûle avec une vive incandescence, mais les solutions alcalines ne l'altèrent pas.

*Séparation et propriétés du composé  $\text{ThB}^6$ .* — Les fontes de thorium préparées avec un excès de bore et qui contiennent des parties de coloration rouge sont pulvérisées et traitées à froid par l'acide chlorhydrique étendu. On trouve dans le résidu une quantité variable de borure précédemment décrit, mélangé avec un produit non cristallisé, bien métallique, d'une couleur rouge violacée. Ce corps est séparé du borure  $\text{ThB}^4$  par l'action de l'acide chlorhydrique concentré qui dissout seulement ce dernier. Sa composition répond à la formule  $\text{ThB}^6$ , ainsi que l'établissent les analyses suivantes effectuées par le procédé précédemment décrit :

|              | I.   | II.  | III. | Théorie<br>pour $\text{ThB}^6$<br>( $\text{Th} = 232,5$ ). |
|--------------|------|------|------|------------------------------------------------------------|
| Thorium..... | 77,8 | 78,2 | 78,0 | 77,9                                                       |
| Bore.....    | 21,8 | 21,5 | 21,9 | 22,1                                                       |

La densité de ce composé est de 6,4 à 15°. Il n'est attaqué ni par les acides chlorhydrique et sulfurique, ni par les solutions alcalines. Il se dissout, au contraire, facilement dans l'acide azotique. Légèrement chauffé, il brûle dans le fluor. Au rouge, le chlorure l'attaque sans incandescence et l'oxygène l'oxyde superficiellement. Il n'est pas altéré dans l'azote à une température voisine de 1300°. Chauffé dans la vapeur de soufre, il donne du

sulfure de bore et du sulfure de thorium attaquable par l'acide chlorhydrique. Le gaz chlorhydrique l'attaque seulement au rouge.

Ce composé rappelle, par sa composition, les borures  $\text{CaB}^6$ ,  $\text{SrB}^6$ ,  $\text{BaB}^6$  préparés par H. Moissan au four électrique.

## CHAPITRE IX.

### Platine et bore.

#### I. HISTORIQUE.

Descostils (1) avait observé la fusion du platine chauffé au feu de forge en présence d'anhydride borique et de charbon par suite de la formation d'un borure plus fusible que le métal.

Deville et Wöhler (2) ont constaté que le bore pulvérent impur, ainsi que les borures et les borocarbures d'aluminium qu'ils avaient préparés, chauffés avec du platine sous une couche de borax dans un feu de coke très vif, donnaient une masse métallique bien fondue dans laquelle on distinguait des cristaux d'apparence cubique.

Von Martius analysa cette fonte de platine et y trouva 91,8 pour 100 de métal. Il lui attribua la formule du composé défini  $\text{Pt}^2\text{B}^3$  qui contient 92,2 pour 100 de platine.

#### II. PRÉPARATION ET ÉTUDE DES ALLIAGES.

Lorsqu'on chauffe du platine avec un excès de bore pur sur une nacelle de magnésie dans un tube de porce-

---

(1) DESCOTILS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1<sup>re</sup> série, t. LXVII, 1808, p. 86.

(2) DEVILLE et WÖHLER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LII, 1858, p. 63.

laine parcouru par un courant d'hydrogène, on constate que le métal fond au voisinage de  $1000^{\circ}$ ; à une température voisine de  $1350^{\circ}$ , on obtient un alliage très cassant, cristallin, dont la surface laisse voir des aiguilles groupées en feuilles de fougère et formées de petits cristaux octaédriques en chapelets. Cet alliage a été chauffé avec un excès de bore jusqu'à  $1400^{\circ}$  environ.

Des expériences répétées n'ont pas permis de dépasser une teneur en bore de 4,5 pour 100. La réduction des nacelles de magnésie par le bore à haute température limite la durée de la chauffe : l'anhydride borique formé et le magnésium volatilisé attaquent le tube de porcelaine, qui est souvent percé. Le silicium mis en liberté se dépose, pour la plus grande partie, dans les parties froides du tube, mais une petite quantité se combine au platine si la chauffe est prolongée.

Quelques essais au four électrique ont donné des alliages contenant jusqu'à 11 pour 100 de borure de carbone, mais ne renfermant pas plus de 3,5 pour 100 de bore combiné au platine.

L'alliage le plus riche obtenu (4,5 pour 100 de bore) présente dans une surface polie des cristallites et des cristaux dont quelques-uns à section carrée, dans un eutectique peu abondant; il paraît être assez voisin d'un composé défini qui pourrait être PtB (5,3 pour 100 de bore). Sa densité est de 19 environ à  $16^{\circ}$ . Il n'est attaqué ni par l'acide chlorhydrique ni par l'acide azotique concentrés et chauds; l'acide sulfurique concentré et bouillant l'attaque très lentement. L'eau régale le dissout plus facilement que le platine pur.

Des attaques par le mercure, l'eau de chlore, le brome, les acides, les alcalis fondus, les cyanures alcalins, soit seuls, soit sous l'action du courant électrique continu ou alternatif, en prenant un lingot comme anode soluble, ont été essayées sans succès pour isoler de l'excès de platine

les cristaux contenus dans l'alliage : ceux-ci se sont toujours montrés plus attaquables que le métal pur.

*Analyse.* — Les alliages de platine et de bore ont été analysés de la façon suivante : après attaque par l'eau régale et entraînement de l'acide borique par l'alcool méthylique, celui-ci est dosé volumétriquement ; le platine qui reste à l'état de chlorure est précipité par le formiate de soude en observant les précautions indiquées par M. Grandeau (1) ; le chlorure de platine est versé goutte à goutte dans une solution bouillante de formiate de soude, dans une capsule de porcelaine bien vernissée ; le noir de platine précipité ne reste pas à l'état colloïdal et n'adhère pas à la porcelaine.

Le dosage du platine peut aussi être fait sans éliminer l'acide borique.

En résumé, à la température déjà élevée de  $1420^{\circ}$ , la combinaison du bore avec le platine reste loin de la proportion de 8,2 pour 100 trouvée par Von Martius dans les produits de Sainte-Claire Deville. Ces alliages avaient été préparés dans des creusets de charbon placés eux-mêmes dans des creusets en terre réfractaire, au feu de coke. M. Colson (2) a montré que, dans ces conditions, le platine fixait facilement du silicium ; le bore amorphe de Deville contenait d'ailleurs aussi de la silice. Comme Von Martius a estimé la teneur en bore d'après le seul dosage du platine, il est permis de douter de l'existence du composé  $Pt^2B^3$ .

### III. ESSAIS DE CRISTALLISATION PAR DISSOLUTION DANS D'AUTRES MÉTAUX.

L'alliage a été chauffé jusqu'à sa température de fusion dans un courant d'hydrogène avec des métaux, comme le

---

(1) GRANDEAU, *Analyse des matières agricoles*, Paris, Berger-Levrault, 1883.

(2) COLSON, *Comptes rendus*, t. XCIV, 1882, p. 1710.

cuivre ou l'argent, susceptibles de dissoudre le platine en donnant avec lui des alliages attaquables par l'acide azotique.

Avec l'argent, il se forme deux couches superposées : la moins dense est formée par une solution solide contenant très peu de platine ; la couche inférieure contient du platine, de l'argent, avec un peu de bore, et ne présente ni forme cristalline ni composition définie.

Avec le cuivre, on obtient seulement une solution solide de platine dans le cuivre : après attaque par l'acide azotique concentré et chaud, il reste un squelette de cristallites très riches en platine, mais ne contenant pas de bore.

## CHAPITRE X.

### Essais de dissolution du bore dans l'étain, le cuivre et l'argent au four électrique.

H. Moissan avait constaté que beaucoup de métaux, tels que le plomb, l'étain, le cuivre et l'argent, ne donnaient pas de combinaisons avec le bore.

Cependant, lorsqu'on chauffe au four électrique pendant 3 ou 4 minutes, avec un courant de 400 ampères sous 100 volts, du cuivre ou de l'argent sur du bore dans des creusets de charbon, on trouve dans le métal, après dissolution dans l'acide azotique, une petite quantité de borure de carbone.

Ces expériences ont été reprises dans des creusets de magnésie, avec du cuivre, de l'argent ou de l'étain. Les métaux ont été chauffés jusqu'à ce que leur distillation parut très nette, puis retirés du four et refroidis rapidement dans l'eau. L'étain n'a laissé aucun résidu dans l'acide chlorhydrique ; la solution de chlorure ne contenait pas d'acide borique.

Le cuivre et l'argent ont été attaqués par électrolyse

dans une solution étendue de cyanure de potassium et n'ont laissé qu'un très faible résidu ne contenant ni bore ni borure de carbone. Des fragments pris dans la masse du métal ont été attaqués par l'acide azotique dans l'appareil de H. Moissan pour le dosage du bore sans donner une trace d'acide borique.

### CONCLUSIONS.

L'étude des combinaisons du bore avec les métaux présente des difficultés particulières en raison de l'attaque par le bore, à haute température, des silicates et même de la magnésie. Les alliages obtenus présentent, en général, peu de différence avec les métaux purs dans la manière dont ils se comportent vis-à-vis des réactifs chimiques; cela explique le petit nombre des composés définis qui ont pu être isolés.

La réduction des oxydes par le bore et la combinaison directe du bore avec les métaux ont permis d'obtenir les résultats suivants :

1. On peut préparer des alliages fondus de fer et de bore contenant jusqu'à 28 pour 100 de cet élément combiné au fer. L'examen métallographique de ces fontes a permis de mettre en évidence l'existence du composé défini  $\text{Fe}^2\text{B}$  qui a été isolé à l'état cristallisé par des procédés chimiques et dont les propriétés ont été étudiées.

Le composé  $\text{FeB}$ , préparé et décrit par H. Moissan, a été rencontré au cours de cette étude métallographique.

Il n'a pas été possible d'obtenir des alliages fondus contenant plus de 28 pour 100 de bore combiné au fer. L'existence d'un composé  $\text{FeB}^2$ , au-dessus duquel la courbe de fusibilité des alliages fer-bore se relèverait brusquement, est très probable.

Lorsqu'on chauffe, au four électrique, un pareil alliage

avec un excès de bore, le produit fondu ne s'enrichit pas et il se forme surtout du borure de carbone.

II. Le cobalt et le nickel se comportent avec le bore d'une manière analogue au fer; ils donnent des alliages comparables, desquels on a pu séparer les composés  $\text{Co}^2\text{B}$  et  $\text{Ni}^2\text{B}$ , dont l'examen métallographique a révélé l'existence. L'isolement du composé  $\text{Ni}^2\text{B}$  présente quelques difficultés particulières.

Il paraît probable, de même que pour le fer, qu'il existe des composés répondant aux formules  $\text{CoB}^2$  et  $\text{NiB}^2$ , en outre des composés  $\text{CoB}$  et  $\text{NiB}$ , étudiés par H. Moissan.

III. La réduction des oxydes du manganèse par le bore permet d'obtenir des alliages contenant jusqu'à 28,6 pour 100 de bore; ces alliages renferment des cristaux d'un composé magnétique  $\text{MnB}$ , et, au-dessus de 20 pour 100 de bore, le composé  $\text{MnB}^2$ , non magnétique, déjà préparé par un procédé différent par MM. Troost et Hautefeuille, dont l'étude a été reprise.

La perméabilité magnétique des alliages de manganèse et de bore, d'abord presque nulle, croît avec la teneur en bore, passe par un maximum pour une composition correspondant à  $\text{MnB}$  et décroît ensuite.

IV. Le chrome et le bore donnent des alliages renfermant jusqu'à 26,7 pour 100 de bore; ces produits présentent, en général, une grande résistance aux agents chimiques; ils se comportent, en particulier, vis-à-vis des acides, d'une façon analogue au chrome, ce qui rend très difficile la séparation des composés définis de l'excès de métal. Des recherches par voie chimique ont cependant permis d'isoler des composés répondant aux formules  $\text{Cr}^3\text{B}^2$  et  $\text{CrB}$ , dont il serait utile de confirmer l'existence par un nouvel examen métallographique et par la détermination des courbes de fusibilité. Le composé  $\text{CrB}$  se forme directement par l'action du chlorure de bore sur le chrome très divisé, vers 1100°.

V. La combinaison directe du bore et du molybdène, au four électrique, permet de préparer des alliages très durs, qui peuvent dissoudre jusqu'à 16 pour 100 de borure de carbone, pour des teneurs de 45 pour 100 environ de bore combiné avec le métal.

VI. Le borure d'aluminium  $AlB^2$  en lamelles hexagonales, opaques, inattaquables par l'acide chlorhydrique, décrit par Sainte-Claire Deville et Wöhler sous le nom de *bore graphitoïde*, a pu être préparé par combinaison directe des éléments. Chauffé avec un excès de bore, il se transforme en cristaux octaédriques semblables à ceux que les auteurs précédents ont décrits sous le nom de *bore adamantin*.

Le chauffage prolongé, au four électrique à arc, du bore avec l'aluminium en présence de charbon, permet d'obtenir des lamelles hexagonales, transparentes, attaquables par l'acide chlorhydrique avec dégagement de méthane, contenant du bore, qui pourraient constituer des cristaux mixtes de borure d'aluminium  $AlB^2$  et de carbure  $Al^4C^3$ .

VII. Le thorium et le bore donnent des alliages dans lesquels l'examen métallographique a indiqué la présence de cristaux isolés par voie chimique; leur composition répond à la formule  $ThB^4$ . Le résidu du traitement par l'acide chlorhydrique des fontes de thorium riches en bore possède la composition d'un composé défini dont la formule est  $ThB^6$ .

VIII. Les alliages de platine et de bore, préparés par combinaison directe, à des températures ne dépassant pas  $1420^\circ$ , ne contiennent pas plus de 4,5 pour 100 de bore. Ces alliages se dissocient lorsqu'on essaie de les dissoudre dans un métal comme l'argent ou le cuivre susceptible de s'unir avec l'excès de platine.

IX. Dans l'ensemble des recherches précédentes, on n'a pu constater aucune solubilité proprement dite du

bore dans les borures : le bore contenu dans les alliages qui ont été préparés est toujours en combinaison soit avec le métal, soit avec le carbone.

X. Le bore n'est soluble ni dans le cuivre, ni dans l'argent, ni dans l'étain, aux plus hautes températures obtenues dans le four électrique.

*Vu et approuvé :*

Paris, le 19 mai 1908.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,  
PAUL APPELL.

*Vu et permis d'imprimer :*

Paris, le 19 mai 1908.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,  
L. LIARD.





---

# TABLE DES MATIÈRES.

---

|                    | Pages. |
|--------------------|--------|
| INTRODUCTION ..... | I      |

## CHAPITRE PRÉLIMINAIRE. — *Méthodes générales.*

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| 1. Analyse des composés du bore et des métaux.....         | 4  |
| 2. Procédés de préparation des borures métalliques .....   | 9  |
| 3. Préparation de creusets et de nacelles en magnésie..... | 14 |
| 4. Préparation du bore.....                                | 17 |

## CHAPITRE I. — *Fer et bore.*

|                                                         |    |
|---------------------------------------------------------|----|
| 1. Historique.....                                      | 18 |
| 2. Préparation et étude des alliages.....               | 20 |
| 3. Composés définis.....                                | 28 |
| 4. Remarque sur la dissolution du bore dans le fer..... | 29 |

## CHAPITRE II. — *Cobalt et bore.*

|                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| Historique. Préparation des alliages. Étude des composés<br>définis..... | 30 |
|--------------------------------------------------------------------------|----|

## CHAPITRE III. — *Nickel et bore.*

|                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| Historique. Préparation des alliages. Étude des composés<br>définis..... | 32 |
|--------------------------------------------------------------------------|----|

## CHAPITRE IV. — *Manganèse et bore.*

|                                            |    |
|--------------------------------------------|----|
| 1. Historique.....                         | 36 |
| 2. Préparation et étude des alliages ..... | 36 |
| 3. Composés définis.....                   | 39 |

CHAPITRE V. — *Chrome et bore.*

|                                                                                                                 | Pages. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 1. Historique.....                                                                                              | 42     |
| 2. Préparation et étude des alliages.....                                                                       | 43     |
| 3. Composés définis.....                                                                                        | 48     |
| 4. Essais de dissolution des alliages de chrome et de bore dans le cuivre, dans le fer et dans l'aluminium..... | 51     |

CHAPITRE VI. — *Molybdène et bore.*

|                                                    |    |
|----------------------------------------------------|----|
| Historique. Préparation et étude des alliages..... | 53 |
|----------------------------------------------------|----|

CHAPITRE VII. — *Aluminium et bore.*

|                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------|----|
| 1. Historique.....                                             | 56 |
| 2. Étude de la combinaison directe du bore avec l'aluminium... | 58 |
| 3. Action du bore sur l'aluminium en présence de carbone.....  | 60 |

CHAPITRE VIII. — *Thorium et bore.*

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 1. Préparation des alliages.....   | 62 |
| 2. Étude des composés définis..... | 63 |

CHAPITRE IX. — *Platine et bore.*

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Historique.....                                                 | 66 |
| 2. Préparation et étude des alliages.....                          | 66 |
| 3. Essais de cristallisation par dissolution dans d'autres métaux. | 68 |

|                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| CHAPITRE X. — <i>Essais de dissolution du bore dans l'étain, le cuivre et l'argent au four électrique.....</i> | 69 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                  |    |
|------------------|----|
| CONCLUSIONS..... | 70 |
|------------------|----|



---

## SECONDE THÈSE.

---

### PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Étude magnétique des alliages de fer et de bore.

*Vu et approuvé :*

Paris, le 19 mai 1908.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

*Vu et permis d'imprimer :*

Paris, le 19 mai 1908.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.





